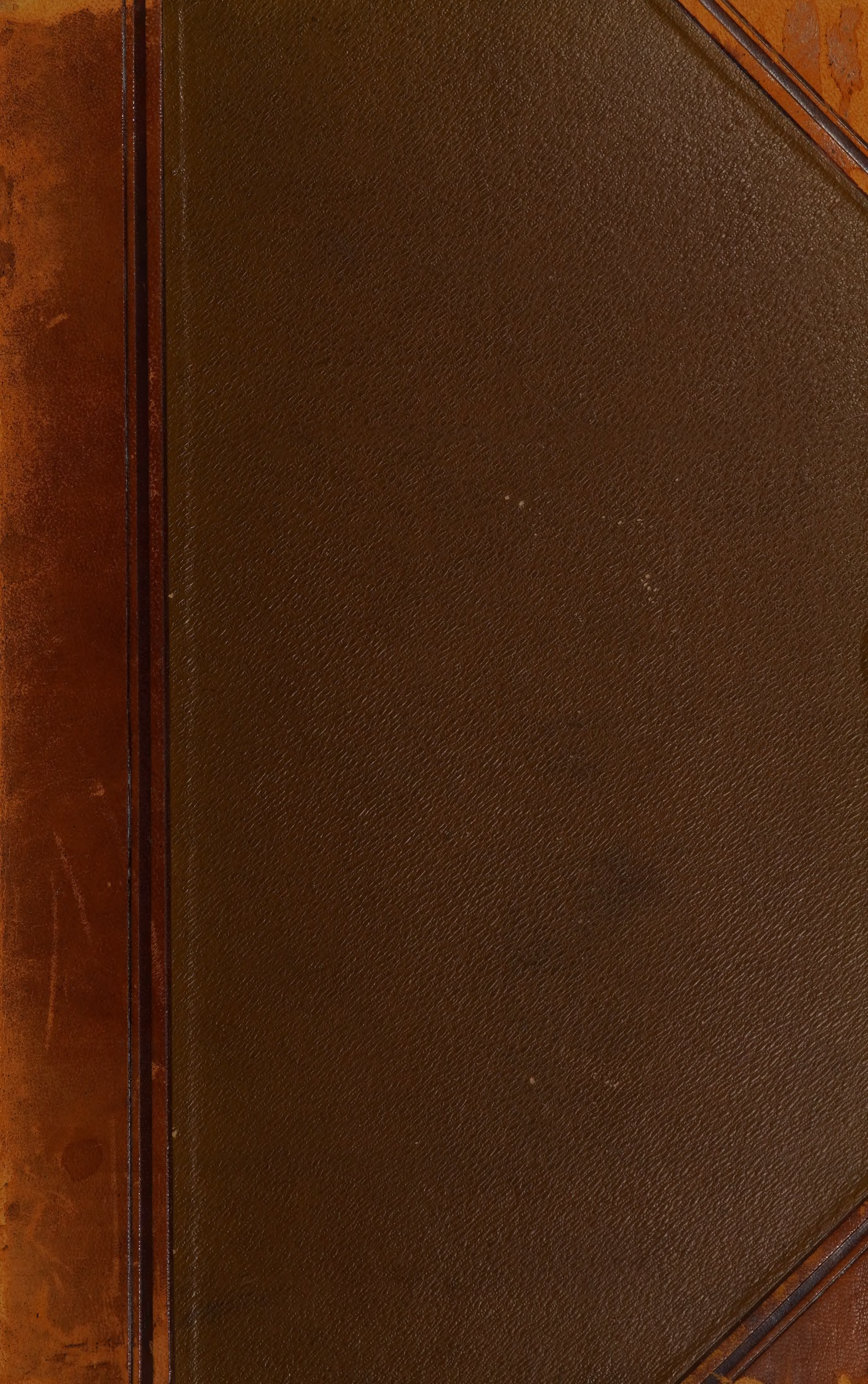




Handbuch

der

Soda-Industrie

und

ihrer Nebenzweige

Erster Band

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Handbuch

der

Soda-Industrie

und

ihrer Nebenzweige

Von

Dr. Georg Lunge

Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich

---

Dritte vollkommen umgearbeitete Auflage

Erster Band

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Mit 512 eingedruckten Abbildungen

(Zugleich als zwölfte Lieferung von Bolley-Englers Handbuch der chemischen Technologie Neue Folge)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1903

Vorwort.

Die zweite Auflage des ersten Bandes meines Handbuches der Sodaindustrie, enthaltend die Schwefelsäurefabrikation, ist im Jahre 1893 erschienen, aber die Behandlung dieses Gegenstandes wurde durch umfangreiche Nachträge am Schlusse des dritten Bandes bis zum Jahre 1896 fortgeführt. Es kann demnach vielleicht etwas früh erscheinen, wenn von einem so umfangreichen Werke jetzt schon wieder eine neue Auflage erscheint[1]), aber schon ein flüchtiger Blick auf dieses Buch wird zeigen, daß eine solche Neubearbeitung allerdings am Platze war. Man wird dabei wohl in erster Linie an die völlige Umgestaltung denken, welche die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids und teilweise diejenige der Schwefelsäure selbst in den letzten Jahren durch den Kontaktprozeß erfahren hat, aber auch der Bleikammerprozeß in allen seinen Verzweigungen (der noch auf viele Jahre hinaus, soweit man es absehen kann, von größter Bedeutung bleiben wird), hat eine Menge wichtiger Verbesserungen erfahren, und auch seine Beschreibung muß wieder auf die Höhe der Zeit gebracht werden.

Durch eine bloße Kompilation der weitschichtigen Literatur, der Patentvorschriften u. s. w., auch ergänzt durch öftere Besuche in Fabriken, wäre der Zweck einer für den ausübenden Fachmann wertvollen Darstellung des Gegenstandes keinesfalls erreicht worden. Glücklicherweise ist mir aber auch für diese Auflage, ebenso wie für ihre Vorgänger, die äußerst schätzbare Mitarbeit einer großen Anzahl von Fachleuten zu teil geworden, die mitten in der Praxis der besten Fabriken stehen, und die weitsichtig und großherzig genug gewesen sind, ihre Erfahrungen mir für

---

[1]) Dies bezieht sich nur auf den ersten Band, umfassend die Darstellung der Schwefelsäure, Salpetersäure und der sich direkt daran schließenden Produkte. Eine Neubearbeitung des zweiten und dritten Bandes des „Handbuches der Sodafabrikation" wird in den nächsten Jahren nicht erfolgen.

dieses Buch und damit allen Fachgenossen zu Gebote zu stellen, ohne engherzige Furcht, daß die Belehrung des Nächsten ihrem eigenen Vorteile zum Schaden gereichen könne. Von den großen Trustgesellschaften in England[1]) und Amerika konnte ich allerdings keinerlei Auskunft erhalten.

In Bezug auf den Bleikammerprozeß habe ich, abgesehen von einer Menge von kleineren brieflichen Mitteilungen und Sonderabdrücken von Publikationen, ganz besonderen Dank folgenden Herren bezw. Firmen für die der vorliegenden Auflage gewidmeten besonderen Bereicherungen zu sagen: F. Benker, 129 rue Martre, Clichy-Paris; Geh. Bergrat Dr. Bräuning, Oker; G. E. Davis, 32 Blackfriars Street, Manchester; königl. Muldener Schwefelsäurefabrik bei Freiberg (Bergmeister Dürichen); Hermann Frasch, Cleveland, Ohio; W. C. Heraeus, Hanau; L. Keßler, Clermont-Ferrand; Dr. G. Krell, Hüsten-Bruchhausen i. W.; Metallurgische Gesellschaft Frankfurt a. M.; H. H. Niedenführ, Berlin W., Friedrich-Wilhelmstr. 3; Chemische Fabrik Rhenania, Stolberg (Dr. Robert Hasenclever † und Direktor Clar); Dr. A. Zanner, Laeken-Brüssel.

In allen Fällen ist die betreffende Quelle von mir im Texte deutlich bezeichnet worden.

In Bezug auf die Darstellung von Anhydrid und Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren bin ich durch die zum Teil ganz ausführlichen Beiträge fast aller Großinteressenten instand gesetzt worden, die Geschichte dieser heute so enorm wichtig gewordenen Industrie zum ersten Male ganz klar zu legen und auch deren gegenwärtigen Stand soweit genau zu beschreiben, als sich dies mit geschäftlichem Interesse vereinbaren läßt. Eine Menge bisher nicht bekannter Tatsachen findet sich demnach in den im 11. Kapitel verwerteten Mitteilungen der Herren Dr. Ad. Arndt, Einergraben-Barmen; Dr. Emil Jacob, Kreuznach; Dr. Constantin Krauß (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning), Höchst; Dr. R. Messel, London; Charles Meunier-Dollfus, Thann; Dr. Hermann Rabe, Berlin; Dr. Schroeder, Hamborn; Verein

[1]) In England hat sich diese Angst vor Belehrung der Fachgenossen dahin erstreckt, daß die früher für die Technik so außerordentlich wertvollen Berichte der staatlichen Alkaliinspektoren vor der Veröffentlichung einer Art Zensur unterworfen und von allem purgiert werden, was der übrigen Welt irgend welche praktisch nützliche Aufklärung gewähren könnte. In starkem Gegensatze hierzu bietet das im Juni 1902 erschienene „Census Bulletin No. 210, 'Chemicals and Allied Products" der Vereinigten Staaten (verfaßt von Munroe und Chatard) eine Fundgrube wertvoller technologischer Daten, weit über das Gebiet der Statistik hinausgehend.

Chemischer Fabriken, Mannheim; Geheimrat Prof. Clemens Winkler, Dresden. Die Badische Anilin- und Sodafabrik hatte schon früher Herrn Dr. R. Knietsch gestattet, den Fachgenossen durch seinen großen Vortrag in der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine Fülle der Belehrung zu geben, hat mir aber noch weitere wertvolle Mitteilungen speziell für dieses Werk gemacht.

Die Masse des mir neu zuströmenden Materials würde das Buch zu ganz unhandlichen Dimensionen haben anschwellen lassen, wenn ich nicht durch Weglassung eines Teiles des früheren Inhaltes Raum geschafft hätte. Wie beim Übergange aus der ersten in die zweite, sind jetzt beim Übergange aus der zweiten in die dritte Auflage viele Beschreibungen und Diskussionen gekürzt, andere ganz weggelassen worden, abgesehen von unzähligen Änderungen im kleinen und von der völligen Umarbeitung vieler wichtiger Abschnitte. Bei allen wichtigeren Weglassungen der Art ist auf die früheren Auflagen verwiesen worden, so daß der Leser der dritten Auflage stets auch auf die älteren Materialien aufmerksam gemacht wird. Dies ist bei einem Werke dieser Art nicht zu vermeiden, das auch den Zweck hat, dem Fachmanne als Nachschlagebuch zu dienen, um sich zu vergewissern, was schon früher dagewesen ist, wodurch ihm einerseits Anregungen für Neues, andererseits Enttäuschungen in Patentangelegenheiten erspart werden. Mancher wird es in der Tat in dieser Hinsicht vermissen, daß nicht auch diese Auflage alles Frühere mit anführt, während es anderen vorkommen mag, als hätte ich mich nur auf das heute noch im wirklichen Gebrauche stehende und auf die Aussprache heute noch giltiger Ansichten beschränken sollen. Es wird eben nie möglich sein, jedem Leser alles, aber nur alles, was er gerade braucht, zu liefern; ich mußte mich damit begnügen, einen Mittelweg einzuschlagen.

Ich habe mich unter dankenswertem Entgegenkommen der Verlagshandlung bei der neuen Bearbeitung nicht gescheut, selbst wertvolle und umfangreiche Abbildungen durch neue Tafeln zu ersetzen, wo ich mir die neuesten Konstruktionen verschaffen konnte, in welcher Beziehung ich vor allem Herrn Niedenführ den wärmsten Dank schulde. Gewiß wird es mancher nicht gern sehen, daß z. B. die schönen Zeichnungen von Schaffners Etagenofen, nach denen ohne weiteres Hunderte solcher Öfen für Feinkies erbaut worden sind, im vorliegenden Buche nicht mehr zu finden sind, aber diese neben den neuen Zeichnungen von Niedenführ zu geben, schien mir doch Raumverschwendung. So habe ich ja auch meine eigenen Zeichnungen des Gloverturms, des Kammersystems und viele

andere fallen gelassen. Wer sie dennoch einzusehen wünscht, für den findet sich immer der Hinweis auf die früheren Auflagen.

Ein sehr ausführliches alphabetisches Register wird die Benutzung des Buches erleichtern.

Vor 24 Jahren ist die erste Auflage des ersten Bandes des Handbuches der Sodaindustrie, umfassend die Schwefelsäurefabrikation nebst einigen Anhängseln, erschienen. Die beiden früheren Auflagen haben dem Verfasser alle Anerkennung eingebracht, die er sich wünschen konnte, und weit mehr, als er ehrlicherweise beanspruchen kann, denn es wird hoffentlich niemandem anmaßend erscheinen, wenn ich meine, daß kaum jemand berufener ist, die Schwächen dieses Werkes zu erkennen, als dessen Verfasser selbst. Irrtümer, Auslassungen, Anführung von minderwertigem Material wird ganz sicher jeder sachverständige Leser an so manchen Stellen treffen. Von dem Ideal eines derartigen Handbuches, wie es mir vorschwebt, ist auch diese dritte Auflage recht weit entfernt. Aber jeder kann nur leisten, was in seinen Kräften steht, und der zu scharfer Kritik neigende, weil dies oder das besser wissende Leser möge sich fragen, ob er selbst denn jenes Ideal erreichen würde, wenn er ein solches Buch zu schreiben hätte, und ob er nicht auch dieser unvollkommenen Bearbeitung, die vermutlich die letzte dem Verfasser vergönnte darstellt, schon einige Belehrung entnehmen könne.

Zürich, im Mai 1903.

G. Lunge.

Inhaltsverzeichnis.

*

Einleitung.

Die „Sodaindustrie" im weiteren Sinne umfaßt nicht nur die Fabrikation der Soda selbst in allen ihren technischen Formen, sondern auch diejenige der Materialien, welche einerseits als Ausgangsprodukte, andererseits als Zwischen- und Nebenprodukte bei der eigentlichen Darstellung der Soda auftreten. Dies begreift in sich die Schwefelsäure, das Glaubersalz (Sulfat), die Salzsäure, den Chlorkalk, das chlorsaure Kali u. s. w.

Die technischen Umwälzungen der letzten Jahre, unter denen die Entwickelung des Ammoniaksodaverfahrens obenan steht, haben allerdings das frühere Verhältnis dieser Materialien zueinander erheblich verändert. Für die Ammoniaksoda fallen sämtliche eben genannten Ausgangs- und Nebenprodukte (letztere wenigstens heute noch) außer Betracht, und bei der Leblancsoda sind die „Nebenprodukte" ihres untergeordneten Charakters längst entkleidet und zu Hauptsachen geworden.

Wir umfassen hier also unter dem Sammelnamen „Sodaindustrie", welcher einfach der Kürze wegen beibehalten worden ist, die Beschreibung der technischen Darstellung aller der genannten Körper, gleichgiltig, ob diese Darstellung (wie es übrigens in sehr vielen Fällen wirklich geschieht) in einem und demselben Fabrikskomplex vereinigt ist oder nicht. Wir rechnen also dahin auch solche Fabriken, welche die Reihe der Prozesse nicht ganz vollenden und z. B. schon bei dem Glaubersalz oder gar bei der Schwefelsäure selbst aufhören, da ja die meisten Fabriken, welche diese Materialien weiter verarbeiten, auch als Verkäufer derselben auftreten, und man mithin keine scharfe Trennung in dieser Beziehung einführen kann.

In dieser weiteren Auffassung sind die Produkte der Sodaindustrie notwendige Stoffe für viele metallurgische Prozesse, für die Fabrikation der künstlichen Dünger, der Seife, der Fett- und Mineralölindustrie, des Glases, des Papieres, vieler anorganischer und organischer Farbstoffe, namentlich so gut wie sämtlicher künstlichen Teerfarben, und sogar vieler Nahrungsgewerbe, also überhaupt fast aller wichtigeren Zweige der chemischen Industrie. Man kann mithin sagen, daß die Schwefelsäure- und Sodafabrikation das Fundament ist, auf welchem die ganze chemische Industrie unserer Zeit überhaupt aufgebaut ist, und daß eine solche sich in keinem Lande irgend lebhafter entwickeln kann, welches nicht zunächst eine blühende Sodaindustrie besitzt, oder wenigstens für den

Bezug der Erzeugnisse der letzteren ganz speziell günstig gelegen ist. Eine wie wichtige Rolle demnach die Sodaindustrie in ihrer weiteren Auffassung für die Civilisation der ganzen Menschheit spielt, liegt offen am Tage, obwohl es auf der anderen Seite viel zu weit gegangen heißt, wenn man, wie das auch mitunter geschehen ist, die Civilisation eines Landes überhaupt nach der Entwickelung gerade dieser Industrie bemessen will.

Da die Sodaindustrie in dieser weiteren Auffassung in Bezug auf die Masse der bewältigten Rohstoffe und der erzeugten Produkte alle übrigen chemischen Fabrikationen übertrifft, und früher, ehe die Teerfarbenfabrikation ihre ungeheure Entwickelung gewonnen hatte, die Fabriken unseres Industriezweiges schon in ihrem äußeren Umfange vor allen anderen chemischen Fabriken hervorragten, so wurde und wird noch heute öfters diese Industrie spezifisch als „chemische Großindustrie“ bezeichnet.

Früher war, wie oben gesagt, die Sodaindustrie in allen ihren Zweigen innigst mit der großen, vor etwas über 100 Jahren gemachten Erfindung Leblancs verwachsen, und obwohl das Ammoniaksodaverfahren schon vor einem Vierteljahrhundert seinen Erfolg vollauf bewährt hatte, so wurde doch noch vor 20 Jahren die weitaus größte Menge aller Soda nach Leblanc dargestellt. Hierbei sind die verschiedenen, zu diesem Komplex gehörigen Zweige in dem Grade voneinander abhängig, daß nur unter besonderen örtlichen Verhältnissen einer oder der andere derselben ausgelassen werden kann.

Früher war dies noch mehr als jetzt der Fall, wo der Mitbewerb der Ammoniaksoda einige der Vorbedingungen ganz umgestaltet hat, so daß es z. B. in Deutschland meist nicht mehr lohnend ist, das Natriumsulfat in Soda umzuwandeln. Daher bleiben jetzt immer mehr Fabriken bei der Darstellung der Schwefelsäure stehen, während andere noch einen Schritt weiter gehen, nämlich Sulfat und Chlorprodukte erzeugen; nur ein Teil geht noch weiter, bis zur Darstellung der eigentlichen Sodaprodukte.

Allerdings ist die Fabrikation der Schwefelsäure eine großartige, für sich bestehende Industrie. Außerordentlich große Mengen derselben werden zur Erzeugung von künstlichen Düngemitteln gebraucht, und jede bedeutende Düngerfabrik muß ihre eigene Schwefelsäure machen. Manche Fabriken ersten Ranges von schwefelsaurem Ammoniak, Mineralölen, Teerprodukten u. a. stellen die für ihre Prozesse benötigte Schwefelsäure, ganz wie die Leblancsodafabriken, selbst dar und bringen gar nichts zum Verkauf. Viele Fabriken erzeugen dagegen Schwefelsäure nicht oder nicht ausschließlich für eigenen Verbrauch, sondern für den Verkauf. Seitdem man gelernt hat, diese Säure nicht mehr in Glasflaschen, sondern in eisernen Kesselwagen zu transportieren, kann sie auf viel größere Entfernung als früher mit mäßigen Kosten befördert werden.

Da die Schwefelsäure meist aus Schwefelkies dargestellt wird, so ist ihre Fabrikation an vielen Orten mit der Darstellung von Kupfer aus den Abbränden verbunden, wobei Eisenoxyd, Silber u. s. w. als Nebenprodukte abfallen.

Eine sehr große (früher die weitaus größte) Menge von Schwefelsäure wird am Orte ihrer Erzeugung selbst zur Darstellung von Sulfat, Natrium- oder Kaliumsulfat verarbeitet, wobei Salzsäure als notwendiges zweites

Produkt auftritt. Zuweilen wird allerdings Sulfat ohne vorherige Darstellung von Schwefelsäure direkt aus den Rohmaterialien erzeugt (Hargreaves' Verfahren), oder sonst als Nebenprodukt erhalten (wie in der Staßfurter Industrie). Eine erhebliche Menge von Sulfat wird als solches in der Glasfabrikation verbraucht, aber eine gewisse, in England sogar weitaus größere, geht in den Leblancschen Sodaprozeß ein und liefert dann als Endprodukte calcinierte, kristallisierte oder kaustische Soda, womit die Reihe der Operationen nach dieser Richtung hin zu einem Schlusse kommt.

Die Salzsäure wird vielfach als solche verkauft; doch ist ihr Transport umständlicher als derjenige der Schwefelsäure, da man sie nicht in metallenen Gefäßen aufbewahren kann. Die größte Menge derselben wird sofort, zuweilen sogar ohne Verdichtung zu flüssiger Säure, in Chlor umgewandelt, welches Gas dann unmittelbar darauf zur Fabrikation von Chlorkalk, chlorsaurem Kali oder (seltener) anderen Produkten dient. Die Zeiten, wo die Salzsäure nur verdichtet wurde, um den Anforderungen der zum Schutze der Gesundheit und der Pflanzenwelt gegen Luftverunreinigung erlassenen Gesetze zu genügen, und wo man sie dann in den nächsten Wasserlauf gehen ließ, sind vorbei; heute ist bei der Zersetzung von Kochsalz durch Schwefelsäure die Salzsäure nicht nur Hauptprodukt, sondern der die Rentabilität in erster Linie beeinflussende Faktor geworden.

In neuester Zeit sind die Bedingungen des Leblancverfahrens wiederum verändert worden, indem die Aufgabe der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen vollständiger als früher gelöst worden ist. Dieses Verfahren stellt jetzt einen Cyklus her, in welchen auf der einen Seite Kochsalz und Kohle eintreten, aus dem auf der anderen Seite Soda und Chlor austreten, während Schwefel und zuweilen selbst Kalk immer von neuem Dienste leisten, wie im zweiten Bande des näheren ausgeführt ist, wo auch die das Ammoniakverfahren betreffenden allgemeinen Bemerkungen gemacht werden.

Erstes Kapitel.

Geschichtliches und Allgemeines über Schwefelsäurefabrikation.

Geschichte der Schwefelsäurefabrikation.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schwefelsäure schon den Alten bekannt war (nach Rodwell, Birth of Chemistry); gewöhnlich schreibt man ihre erste, wenn auch unbestimmte Erwähnung dem Araber Geber zu, welcher von dem „spiritus“ spricht, der sich aus Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft besitze. Geber ist eine mythische Persönlichkeit, und viele der ihm zugeschriebenen Entdeckungen sind unrechtmäßigerweise in die lateinischen „Übersetzungen“ seiner angeblichen Schriften hineingekommen, wie Berthelot und Steinschneider erwiesen haben. Vergl. auch Lippmann (Zeitschr. angew. Chem. 1901, S. 646), der zeigt, daß um das Jahr 975 n. Chr. die Schwefelsäure den arabischen Schriftstellern vermutlich noch unbekannt war. Andere geben die Ehre ihrer Entdeckung dem persischen Alchemisten Abu-Bekr-Alrhases, welcher im Jahre 940 gestorben sein soll. Vincentius von Beauvais (um (1250) deutet auf sie hin, und Albertus Magnus (1193 bis 1280) spricht von einem spiritus vitrioli Romani, der nur Schwefelsäure gewesen sein kann; auch sein „sulphur philosophorum“ ist dasselbe. Mit aller Bestimmtheit beschreibt Basilius Valentinus in seiner „Offenbarung der verborgenen Handgriffe“ ihre Bereitung aus calciniertem Vitriol und Kiesel, und im „Triumphwagen des Antimonii“ diejenige durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter (Kopp, Gesch. d. Chem. 3, 303); er hielt jedoch beides für verschiedene Körper.

Gerhard Dornaeus (1570) beschrieb ihre Eigenschaften genau; Libavius (1595) erkannte die Identität der Säuren aus verschiedenen Darstellungsmethoden; dasselbe tat auch Angelus Sala (1613), welcher die seit Basilius wieder in Vergessenheit geratene Tatsache hervorhob, daß man durch Verbrennen von Schwefel in feuchten Gefäßen (natürlich bei überschüssiger Luft) Schwefelsäure erhalten könne; seitdem wurde sie auf diese Weise in den Apotheken dargestellt. Eine wesentliche Verbesserung, nämlich der Zusatz von etwas Salpeter, wurde 1666 von Nicolas Le Fèvre und Nicolas Lémery in Paris eingeführt. Dies hatte dann eine Art von fabrikmäßiger Bereitung der

Schwefelsäure zur Folge, welche zuerst von Cornelius Drebbel nach England eingeführt worden sein soll; sicher ist nur, daß ein Quacksalber Namens Ward die Schwefelsäurefabrikation zuerst in Richmond bei London im großen (nach damaligem Maßstabe) betrieben hat, wohl schon um 1740 (ich finde eine Angabe für 1736). Ward wendete große Glasgefäße (bis 300 Liter Inhalt) an, welche in zwei Reihen in Sandbädern lagen und horizontal heraussstehende Hälse hatten; am Boden enthielten sie etwas Wasser. In jedem Halse befand sich ein irdener Topf und darauf eine kleine glühende Blechschale, in welche eine Mischung von einem Teil Salpeter auf acht Teile Schwefel gebracht wurde; dann verschloß man den Hals des Gefäßes mit einem Holzpfropfen, ließ nach beendigter Verbrennung frische Luft in das Gefäß strömen und wiederholte die Operation, bis die Säure stark genug war, um die Konzentration in Glasretorten lohnend zu machen. Ward nannte das Produkt: „Oil of vitriol made by the bell“ (wie auch schon Basilius Valentinus den Ausdruck „per campanam“ im selben Sinne brauchte), um den aus Schwefel gemachten Vitriolgeist von dem aus Eisenvitriol destillierten zu unterscheiden, welcher letztere schon früher auch in England fabrikmäßig gemacht worden war. (Eine genaue Beschreibung davon gibt zuerst J. C. Bernhardt 1755 in seinen „Chemischen Versuchen und Erfahrungen“.) Wards so umständliches Verfahren verringerte aber immerhin den Preis der Säure von $2^1/_2$ Schilling pro Unze (= 28,35 g), was die aus Eisenvitriol oder durch Verbrennen von Schwefel unter einer mit Wasser befeuchteten Glasglocke gekostet hatte, auf 2 Schilling pro Pfund (453 g).

Ein ungemein wichtiger Fortschritt in diesem Verfahren geschah durch die Einführung der Bleikammern, welche nach übereinstimmenden Angaben einem Dr. Roebuck aus Birmingham zugeschrieben wird, der 1746 eine solche Kammer von 6 Fuß im Quadrat errichtete und in Gemeinschaft mit Garbett im Jahre 1749 eine darauf begründete Fabrik zu Prestonpans, an der Ostküste von Schottland, erbaute, um Säure zum Bleichen von Leinwand zu liefern. Die Mischung von Schwefel und Salpeter in dem obigen Verhältnis wurde in kleinen eisernen Wagen auf einer Eisenbahn in die Kammer eingefahren; diese wurde verschlossen und der Prozeß intermittierend auf diese Weise fortgesetzt. Guttmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 5) gibt ausführliche Beschreibungen und Zeichnungen solcher „Bleihäuser“ und deren Betrieb aus dem Manuskript eines gewissen Sheffield aus Birmingham, das zwischen 1771 und 1790 geschrieben sein muß. Die Herstellung der Säure kostete damals über 22 Pfd. St. pro Ton (spez. Gew. 1,844), ohne die Arbeit zu rechnen.

Bald folgten andere Fabriken zu Bridgenorth, zu Dowles in Worcestershire (wo die Kammern schon 10 Fuß im Quadrat gemacht wurden); 1772 wurde in London schon eine Fabrik mit 71 cylindrischen Bleikammern, jede 6 Fuß im Durchmesser und 6 Fuß hoch, errichtet. Im Jahre 1797 gab es in Glasgow allein schon sechs bis acht verschiedene Fabriken; nach den von Mactear mitgeteilten Dokumenten ((Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow Destrict, p. 8) kostete damals die Säure in Glasgow dem Fabrikanten 32 Pfd. St. pro Ton (etwa 640 Mark pro 1000 kg) und wurde verkauft zu 54 Pfd. St. pro Ton (= 1080 Mark). Dagegen

war der Selbstkostenpreis einer Fabrik in Radcliffe bei Manchester 1799 21 Pfd. St. 10 Sch. pro Ton (= 430 Mark), allerdings ohne Kapitalzinsen. Man hatte dort sechs Kammern 12 Fuß lang (= 3,6 m), 12 Fuß breit (= 3,6 m), 10 Fuß hoch (= 3,3 m), mit Dächern nach Art von Häusern und Ventilen, die zwischen jeder Operation geöffnet wurden: auf ihrem Boden befanden sich 8 oder 9 Zoll (= 20 bis 23 cm) Wasser; alle vier Stunden wurde in jeder Kammer eine Mischung von 1 Pfund (à 453 g) Salpeter und 7 Pfund Schwefel auf eisernen Platten verbrannt, von denen je vier in jeder Kammer, mit 9 cm Abstand voneinander, vorhanden waren. Die Platten waren von sehr dünnem Eisen, um sich schnell zu erhitzen, und ruhten auf Rahmen, mittels deren sie ein- und ausgeschoben werden konnten; eine Viertelstunde vor jeder Operation wurden die Ventile und Türen geöffnet, um Luft einzulassen. Man verbrannte auf diese Weise wöchentlich 1386 Pfund (628 kg) Schwefel und 198 Pfund (= 90 kg) Salpeter, welche 1800 Pfund (815 kg) Schwefelsäurehydrat ergaben, also einen Ertrag von 130 Proz. des Schwefels mit einem Verbrauche von 14,28 Proz. Salpeter auf denselben. In sechs Wochen kam die Stärke der Säure erst auf 1,250 spez. Gew.; man ließ sie dann ab und konzentrierte sie auf 1,375, in welchem Zustande sie zur Verwendung und in den Handel kam. In Prestonpans erreichte man 1800 nur eine Produktion an Säure von 111 Proz. des Schwefels, mit Verbrauch von 13 Proz. Salpeter auf den Schwefel; 1813 hatte man dort schon 108 Kammern von 14 Fuß Länge (= 4,2 m), 10 Fuß Höhe (= 3 m) und $4^1/_2$ Fuß Weite (= 1,35 m). 1805 existierte in Burntisland (bei Edinburgh) eine Fabrik mit 360 Kammern à 5,43 cbm Inhalt.

Carpenter und Reid geben in der Diskussion über Guttmanns Vortrag (S. 5) noch weitere historische Notizen, z. B. über Kammern aus Granit mit bleiernem Boden und Decke, die in Cornwall existierten.

Inzwischen war im Jahre 1766 in Frankreich die erste Bleikammer in Rouen durch Holker errichtet worden. Im Jahre 1774 wurde daselbst, auf den Rat von de la Follie, eine bedeutende Verbesserung eingeführt, nämlich die Einleitung von Wasserdampf in die Kammern während der Verbrennung des Schwefels. Im Jahre 1793 zeigten Clément und Desormes, daß die Bleikammern durch einen kontinuierlichen Luftstrom gespeist werden könnten, wodurch viel Salpeter erspart würde. Sie zeigten, daß die Oxydation der schwefligen Säure zu neun Zehnteln auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet, und daß der Salpeter nur die Rolle eines Vermittlers zwischen der Luft und der schwefligen Säure spielt. Damit war die moderne Anschauung vom Wesen des Schwefelsäureprozesses schon gegeben; es dauerte aber merkwürdig lange, ehe die Schwierigkeiten beseitigt waren, welche der Einführung des kontinuierlichen Systems in die Praxis gegenüber standen. Gewöhnlich schreibt man die Einführung der kontinuierlichen Schwefelverbrennung dem Jean Holker (einem Enkel des Obengenannten) im Jahre 1810 zu; doch hat Mactear gezeigt (a. a. O. S. 13), daß zu St. Rollox bei Glasgow schon zu Ende 1807 ein kontinuierliches System wenigstens teilweise eingeführt war; Dampf wurde aber daselbst erst 1813 oder 1814 eingeführt.

In Deutschland scheint die erste Bleikammer zu Ringkuhl bei Kassel errichtet worden zu sein. Eine der ältesten Kammern in Deutschland ist die um 1820 von Dr. Richard in Potschappel bei Dresden errichtete, wobei er noch, in Ermangelung eines Bleilöters, die Kammer eigenhändig mit Zinnlot und Bügeleisen zusammensetzen mußte (nach Bode in einer Bearbeitung von H. A. Smiths Chemie der Schwefelsäurefabrikation, Freiburg 1874, S. 96). Diese Kammer wurde noch intermittierend beschickt und man erzielte für 100 Pfd. Schwefel nur gegen 150 Pfund Schwefelsäure, also nur die Hälfte des heutigen Ausbringens.

Kestner aus Thann war der Erste, welcher die Kondensationsprodukte der Kammerwände sammelte, um darauf gestützt einen regelmäßigeren Kammerbetrieb einrichten zu können; und für so wichtig sah man diese Neuerung gleich von Anfang an, daß Kestner nach Glasgow berufen wurde, um seine Methode in der Tennantschen Fabrik einzuführen.

Sehr interessante Notizen über die Einführung der Schwefelsäureindustrie in Deutschland gibt Cl. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 731). Nach ihm spricht Lampadius in seinem 1815 erschienenen Grundriß der technischen Chemie von der Schwefelsäurefabrikation als einer in England und zu Schwemsal bei Leipzig bestehenden. Er beschreibt die Bleikammern als „Zimmer" von etwa 12 Ellen (8 m) im Geviert, mit Quadersteinen gepflastert und überall mit Bleiplatten belegt, mit zwei Türen zum Eintragen des Schwefels, von dem je $^1/_2$ Zentner auf zwei eisernen Pfannen verbrannt wird. Der Schwefel wird vorher mit 20 Proz. Kalisalpeter gemischt und Dampf wird aus einem kupfernen Kessel durch Röhren und Hähne eingeleitet. Vier Röhren mit Hähnen dienen dazu, um im späteren Stadium des (3 Stunden dauernden) Prozesses Luft einzulassen. Trotz hydraulischer Luftventile war das „Zimmer" infolge der Ausdehnung und Zusammenziehung bedenklicher Beanspruchung ausgesetzt. Die darin gebildete verdünnte Säure wurde in Glasretorten im Sandbade auf das spez. Gew. 1,800 abgedampft.

Das Bleilöten ohne Lot mittels der Wasserstoffflamme wurde 1838 von Desbassayns de Richemond erfunden; die erste Erwähnung desselben in Deutschland (Oker) stammt aus 1859. Noch 1846 wird in Prechtls Technischer Encyklopädie, Bd. 14, S. 246, davon gesprochen, daß bei zu niedriger Temperatur der Kammer die Wände der letzteren mit einer $^1/_2$ bis 1 Zoll dicken Kruste von Kammerkristallen bedeckt seien, woraus man das geringe Verständnis des Prozesses zu jener Zeit schließen kann. Schwefelkies soll um 1836 gleichzeitig von Wehrle in Nußdorf bei Wien und von Brem in Lukawitz in Böhmen versuchsweise angewendet worden sein (vergl. 2. Aufl. d. Buches I, S. 22), aber die Fabriken gingen erst von 1851 ernstlich dazu über; seit 1877 ist dem spanischen Kies eine Hauptrolle zugefallen. Gase aus den metallurgischen Betrieben wurden zuerst 1859 in Oker, 1861 in Freiberg auf Schwefelsäure verarbeitet.

Endlich folgte 1827 die Erfindung des Gay-Lussacschen Kondensationsapparates für die aus den Kammern entweichenden Salpetergase, welcher aller-

dings erst 1842 zu Chauny eingerichtet wurde, und wir sind hiermit der heutigen Produktionsweise so nahe gerückt, daß wir den historischen Teil unserer Aufgabe schließen können.

Allgemeine Prinzipien der Schwefelsäurefabrikation.

Schwefelsäure kann auf zwei verschiedenen Wegen fabrikmäßig gewonnen werden, nämlich erstens durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfureten zu schwefliger Säure und weitere Oxydation der letzteren, und zweitens durch Zersetzung natürlicher oder künstlich erzeugter Sulfate. Auf der letzteren Quelle beruht, außer einigen bis jetzt nicht praktisch gewordenen Vorschlägen, nur die heute auch schon obsolete Erzeugung von rauchendem Vitriolöl in Böhmen, von welcher erst später die Rede sein wird; bei weitem die Hauptmenge der Schwefelsäure dagegen wird auf dem ersteren Wege gewonnen, mit welchem wir uns zunächst beschäftigen werden. Wir werden an erster Stelle nur diejenigen Apparate und Verfahren beschreiben, welche zur faktischen Fabrikation im großen dienen, und die Aufzählung der nur vorgeschlagenen Abänderungen, zugleich mit den Darstellungsweisen nach ganz neuen Prinzipien, erst am Schlusse bringen.

Bei der Verbrennung des Schwefels, sei es freien oder an Metalle oder an Wasserstoff gebundenen, entsteht bekanntlich in erster Linie Schwefeldioxyd (schweflige Säure), SO_2 [1]). Schwefelwasserstoff, selbst gemischt mit 70 Proz. untätiger Gase (Stickstoff), kann wie Leuchtgas angezündet werden und brennt ohne alle Schwierigkeit fort, indem neben SO_2 noch Wasserdampf entsteht. Der freie Schwefel entzündet sich an der Luft schon bei einer unter 300° liegenden Temperatur, und wenn er einmal angefangen hat zu brennen, so genügt die dabei entstehende Hitze, um bei hinreichendem Luftzutritt den sämtlichen Schwefel auf die Entzündungstemperatur zu bringen. Ähnlich verhält sich eine Reihe von Schwefelmetallen, deren bei weitem wichtigstes für unseren Zweck das Doppeltschwefeleisen, FeS_2, ist, obwohl man hier schon ein etwas komplizierteres Verfahren einschlagen muß, damit die ganze Masse vollständig verbrannt, oder, wie man es hier nennt, abgeröstet werden kann. In allen Fällen entsteht nun neben dem Schwefeldioxyd, SO_2, auch noch immer etwas Schwefeltrioxyd, SO_3 (Schwefelsäureanhydrid), und bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf auch Schwefelsäure, SO_4H_2, selbst, mehr oder weniger mit Wasser verdünnt. Auch die wässerige Lösung der schwefligen Säure verwandelt sich, bei Berührung mit Luft, nach und nach in Schwefelsäure. In beiden Fällen ist es natürlich der Sauerstoff der Luft, welcher die SO_2 in SO_3 bezw. SO_4H_2 umwandelt, aber diese Reaktion geht bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur so träge vor sich, daß eine Benutzung derselben für fabrikmäßige Zwecke ganz untunlich wäre. Um nun das Ver-

---

[1]) Es ist kaum nötig zu bemerken, daß man unter „schwefliger Säure" nur die (übrigens nur in Lösung bekannte) Verbindung H_2SO_3 verstehen und das Anhydrid derselben, SO_2, nur als solches oder als Schwefeldioxyd bezeichnen sollte; doch wird es in der Technik vielfach noch als „schweflige Säure" bezeichnet.

bindungsbestreben zwischen SO_2 und O (sei es bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von H_2O) zu verstärken, gibt es zwei Mittel. Das eine Mittel, welches man am besten bei Abwesenheit von Wasser benutzt, besteht in der Anwendung von festen Körpern, welche als „katalytische Substanzen“ die Vereinigung von SO_2 und O außerordentlich beschleunigen. Diese Verfahren, welche zunächst immer zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, SO_3, dienen, werden späterhin als „Kontaktverfahren“ beschrieben werden.

Der zweite Weg, welcher aber nicht zu SO_3, sondern immer gleich zu wirklicher Schwefelsäure, H_2SO_4, führt, wird das Bleikammerverfahren genannt und beruht auf der Eigenschaft der Säuren des Stickstoffs, als Überträger des Sauerstoffs auf Schwefeldioxyd und Wasser zu dienen. Das Nähere über diesen Vorgang wird erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses, angeführt werden.

Die Reaktion zwischen Stickstoffsäuren und schwefliger Säure geht nur bei Gegenwart von Wasser vor sich, und es muß sofort hinzugefügt werden, daß in der Praxis bedeutend mehr Wasser erforderlich ist, als hinreicht, um SO_4H_2 zu bilden; es entsteht also immer eine verdünnte Schwefelsäure, und diese muß für die meisten Zwecke noch weiter konzentriert werden.

Für manche Zwecke ist auch die gewonnene Säure noch von gewissen Substanzen zu befreien, welche durch die angewendeten Rohmaterialien oder Apparate in sie gelangen, und man hat dann also eine Reinigung der Schwefelsäure vorzunehmen.

Es ergibt sich daraus folgende Einteilung unseres Gegenstandes.

1. Beschreibung der Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation, sowie der Eigenschaften und der Analyse der Säuren des Schwefels.

2. Die Erzeugung von schwefliger Säure und zwar, da die betreffenden Prozesse sehr verschieden voneinander sind, sowohl was die Apparate als was die Ausführung betrifft a) aus Schwefel, b) aus Schwefelmetallen.

3. Die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure in den sogenannten Bleikammern.

4. Die Reinigung.

5. Die Konzentration der Schwefelsäure.

6. Die Kontaktverfahren.

7. Die Verwertung der bei der Fabrikation namentlich aus Schwefelmetallen fallenden Nebenprodukte.

Zweites Kapitel.

Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation (einschließlich Salpetersäure).

1. Gediegener Schwefel.

Der Schwefel, welcher ja in der Natur im gediegenen Zustande gefunden wird, ist dem Menschengeschlechte seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen. Er wird sowohl in der Bibel, wie in den homerischen Gedichten öfters erwähnt. Die Römer erhielten ihn augenscheinlich schon in derselben Weise, wie dies jetzt geschieht, durch Ausschmelzen aus dem mergeligen oder anderen Rohgestein. Die Alten verwendeten ihn hauptsächlich zum Räuchern, sowohl zu Zwecken der Desinfektion als für religiöse Gebräuche (man denke an die wohlbekannte Stelle in der Odyssee, wo Odysseus sein Haus nach der Tötung der Freier reinigt); außerdem auch zu vielen anderen Zwecken, zu denen er noch heute verwendet wird, wie zur Reinigung von Weinfässern, zur Zerstörung von Pilzwucherungen in Weinbergen und Obstgärten, zu Pflastern gegen Hautkrankheiten, zum Anzünden von Feuern und zur Zubereitung von Fackeln, zum Kitten von Glas, zum Bleichen und zur Nielloarbeit auf Metallen[1]).

Bekanntlich wird der Schwefel heute außer zu diesen auch noch zu vielen anderen Zwecken benutzt, aber wir haben es hier nur mit seiner Verwendung in der Fabrikation von Schwefelsäure zu tun.

Für diese ist der freie Schwefel zweifelsohne der bequemste Rohstoff, und lange Zeit hindurch ist alle Schwefelsäure des Handels ausschließlich daraus dargestellt worden. Diese Sachlage hat sich jedoch schon längst geändert und wird kaum je wieder zurückkehren, da ein billigeres Ausgangsmaterial, als es der gediegene Schwefel je bieten kann, im Schwefelkies (Pyrit), namentlich in den einige Prozent Kupfer enthaltenden Arten desselben, und in der Zinkblende vorhanden ist. Trotzdem wird Rohschwefel noch immer in Amerika in großem Maßstabe zur Schwefelsäurefabrikation gebraucht, wenn auch kaum an-

---

[1]) Ich verdanke diese geschichtlichen Notizen einer Abhandlung von Prof. H. Blümner in der „Festschrift zur Begrüßung der Philologenversammlung“, Zürich 1887, S. 23 ff.

zunehmen ist, daß dieser Zustand anhaltend sein wird; aber auch in England wird eine nicht unbedeutende Menge Schwefel für diesen Zweck verwendet, während in den anderen europäischen Ländern dies sehr wenig mehr der Fall ist.

Eine nicht ganz unbeträchtliche Menge Schwefel wird auch zur Darstellung von schwefliger Säure verwendet, besonders zum Zwecke der Erzeugung von schwefligsaurem Kalk für die Papierfabrikation.

Eigenschaften des Schwefels.

Das Atomgewicht des Schwefels ist 32,06 (Sauerstoff gleich 16); sein spezif. Gew. gleich 2,07. Er ist sehr spröde; Härte 1,5 bis 2,5 der mineralogischen Skala. Durchscheinend an den Kanten, hellgelb, bei erhöhter Temperatur dunkler werdend, bei — 50° fast farblos. Geruch und Geschmack sehr unbedeutend. Leitet Elektrizität nicht, sondern wird durch Reiben selbst elektrisch; daher ist er schwer zu pulvern, weil das Pulver an dem Mörser und Stößel anhaftet.

Schwefel schmilzt bei 111,5° und bildet eine dünne, hellgelbe Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen, von 150° an, dunkler und dickflüssiger wird; bei 250 bis 260° ist sie fast schwarz und so zähe, daß sie beim Umkehren des Gefäßes nicht ausläuft; bei noch höherer Temperatur (330 bis 340°) bleibt sie dunkelfarbig, wird aber wieder dünnflüssiger und bei 448° (nach Regnault; Hittorf u. a. setzen den Siedepunkt bei 760 mm Druck gleich 440°) gerät sie ins Kochen, unter Bildung eines braunroten Dampfes, sublimiert aber schon bei niedrigerer Temperatur (die Schwärzung des Silbers deutet auf eine gewisse Flüchtigkeit des Schwefels schon bei gewöhnlicher Temperatur hin, wenn dies nicht auf Bildung von Schwefelwasserstoff zurückzuführen ist).

Der Schwefel kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor. Der gediegen in der Natur angetroffene Schwefel kommt oft in rhombischen Kristallen vor, meist in zugespitzten Rhombenoktaedern von den oben angeführten physikalischen Eigenschaften; diese α-Modifikation erhält man auch durch Kristallisation des Schwefels aus seiner Lösung in Schwefelwasserstoff. Die β-Modifikation erhält man durch langsame Abkühlung von geschmolzenem Schwefel und Abgießen des flüssig gebliebenen Anteiles, wenn ein Teil erstarrt ist; sie besteht aus langen, dünnen, schiefen, rhombischen Säulen des monoklinorhombischen Systems, von braungelber Farbe, durchsichtig, spezif. Gew. 1,96. Diese Modifikation geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die α-Modifikation über, vollständig nach einigen Tagen, plötzlich bei Erschütterung, Kratzen u. dergl. Die Farbe wird dann hellgelb und die Kristalle verlieren ihre Durchsichtigkeit, bleiben aber Pseudomorphosen des β-Schwefels. Der Stangenschwefel besteht im frischen Zustande aus β-Schwefel, nach einiger Zeit aus α-Schwefel. Wenn Schwefel bis zur Zähflüssigkeit erhitzt und dann in sehr kaltes Wasser ausgegossen wird, so bildet sich die γ-Modifikation, nämlich amorpher, weicher, zäher, rotbrauner Schwefel vom spez. Gew. 1,957. Auch dieser geht allmählich in α-Schwefel über, vollständig erst nach einiger Zeit, und sehr langsam, wenn kleine Mengen von harzigen Substanzen, Jod u. a. m.

damit gemischt sind. In den „Schwefelblumen“ ist die γ-Modifikation zum Teil vorhanden. Übrigens gibt es noch eine ganze Zahl von Unterarten dieser Modifikationen (vergl. den Artikel „Schwefel“ im „Neuen Handwörterbuch der Chemie“ von Fehling und Hell, herrührend vom Verfasser). Seitdem hat Engel eine neue kristallisierte Modifikation des Schwefels (Compt. rend. 1891, p. 866), sowie auch eine in Wasser lösliche Modifikation erhalten).

An der Luft auf 250°[1]) erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit violettblauer Farbe, unter Bildung von Schwefeldioxyd, SO_2 (mit ein wenig Trioxyd, SO_3, vergl. 4. Kapitel). Hierbei gibt 1 g Schwefel 2221 Wärmeeinheiten aus. Genauere Angaben sind die von Thomsen (Ber. 1880, S. 959), wonach die Verbrennungswärme der verschiedenen Modifikationen des Schwefels in Atomkalorien (1 Atomkalorie bei Schwefel ist gleich 32 Grammkalorien) beträgt:



S (rhombischer, oktaedrischer) $+ O_2 = SO_2 + 71\,080$ W.-E.



S (monoklinischer) . . . $+ O_2 = SO_2 + 71\,720$ „

Daher muß die Umwandlung von 32 Gewtln. monoklinischen Schwefels in rhombischen von der Entwickelung von 640 W.-E. begleitet sein. Dagegen gibt Berthelot (Compt. rend. **90**, 1449) die Verbrennungswärme des oktaedrischen Schwefels gleich 69 260 Atomkalorien oder 2164 Grammkalorien an.

Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel in unbedeutendem Grade bei 120°, sehr merklich bei 200°. Beim Kochen von Schwefel und Wasser wird H_2S ausgegeben und Schwefelsäure findet sich im Rückstande (Croß und Higgin, Journ. Chem. Soc. **35**, 249; Colson, Bull. soc. chim. [2] **34**, 66; Böhm, Jahresber. 1883, S. 225).

Schwefel ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Glycerin, etwas mehr in flüchtigen Ölen, leicht löslich (mit Ausnahme der γ-Modifikation) in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Der raffinierte Schwefel des Handels ist im Zustande von Stangen- oder Blockschwefel oft fast chemisch rein. „Schwefelblumen“ (Schwefelblüte) enthalten dagegen etwas schweflige Säure, teilweise auch Schwefelsäure, welche sie trotz andauernden Waschens hartnäckig festhalten. Gerade dieser Eigenschaft verdanken sie ihre größere Wirksamkeit gegen die Traubenkrankheit (Oïdium) und sonst. O. Rößler (Arch. d. Pharm. 1887, S. 845) gibt an, daß Stangenschwefel so gut wie frei von irgend welcher Säure ist. Schwefelblüte dagegen enthält in 100 g bis 3,14 ccm SO_2, welche zum Teil in Schwefelsäure übergegangen sein kann. Unterschweflige Säure findet sich in Schwefelblüte nicht, wohl aber bis zu 0,15 Proz. in Schwefelmilch.

Vorkommen des Schwefels in der Natur.

Schwefel kommt in der Natur in großen Mengen vor, sowohl im gediegenen Zustande als auch in Verbindungen mit anderen Körpern, als Schwefelmetalle und Sulfate. Absätze von freiem Schwefel bilden sich noch zur Jetztzeit, nament-

[1]) Vergl. J. R. Hill, Chem. News 1890, **61**, 126.

lich in vulkanischen Ländern durch die Zersetzung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Daubrée (Compt. rend. **92**, 101) bemerkte eine Neubildung von Schwefel im Untergrunde von Paris durch die Wirkung organischer Substanzen auf Sulfate; dieselbe Bildung ist oft bei Mineralquellen beobachtet worden, wo sie im besonderen der Einwirkung gewisser Algen, wie Beggiatoa, Oscillaria und Ulothrix, zugeschrieben wird (ebendas. **95**, 846 und 1363).

Viel wichtiger sind aber die in früheren geologischen Epochen entstandenen Schwefellager, deren bedeutendste sich in Sizilien (in der Kreide) und nächstdem in der Romagna und anderen Teilen Italiens finden. Die sizilianische Schwefelgewinnung ist ausführlich beschrieben in Schwarzenbergs Technologie der anorganischen chemischen Produkte, 1865, S. 3 bis 33 und in Stohmann-Kerls Chemie (3. Aufl., **6**, 26 ff.).

Ein sehr eingehender Bericht über die Schwefelindustrie Siziliens, nach einem amtlichen Berichte des Bergingenieurs Parodi, ist von Angelo Barbaglia in dem Hofmannschen amtlichen Wiener Ausstellungsbericht (I, S. 144 ff.) gegeben worden; es sind dort auch die neueren Öfen zur Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzen beschrieben, welche freilich meist verlassen worden sind, ebenso wie die Extraktion des Schwefels vermittelst Schwefelkohlenstoffs; nur der Apparat von Thomas zum Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf (wesentlich gegründet auf den Schaffnerschen, bei der Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen zu beschreibenden Apparat) ist von, auch nicht allgemeinem, Erfolge begleitet gewesen. Nach A. Bauers offiziellem (österreich.) Ausstellungsberichte, Gruppe III, Sektion I, S. 2, wäre Gritti derjenige, welcher diesen Apparat in Sizilien eingeführt hätte. Der Grittische Apparat, welchen Barbaglia nicht erwähnt, soll die Mängel aller früheren Apparate beseitigt haben. Jedenfalls erhält man mit dem Dampfapparat ein viel höheres Ausbringen als mit dem Calcarone, z. B. aus 22 prozentigem Erze mit Dampf 21 Schwefel, im Calcarone nur 15 Schwefel; dem gegenüber stehen die Kosten für Brennmaterial und die höheren Anlage- und Unterhaltungskosten der Dampfapparate.

Von neueren Beschreibungen seien erwähnt diejenigen in der Chem.-Ztg. von 1882, S. 1389, 1405, 1421; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 56; Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 118; Bechhold, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 34; Frank, ebend. 1900, S. 843; Jungfleisch, Monit. Scient. 1901, p. 511; Aichino, Mineral Industry 8, 592 (sehr eingehend).

Wir geben hier nur einige Notizen über die in den letzten Jahren in der Schwefelgewinnung in Sizilien und anderwärts vorgekommenen Neuerungen. Nach Chem. Trade Journ. **14**, 320 verdrängt der Gillsche Ofen immer mehr die Calcaroni, und soll dabei eine Mehrproduktion von 50 Proz. Schwefel erzielt werden. Dieser Ofen ist überwölbt; im Inneren befindet sich ein kleineres Gewölbe, in dem ein Koksfeuer brennt. Jede solche „Zelle" faßt 5 bis 30 cbm Erz; es werden deren meist sechs in einer ringförmigen Batterie zusammengestellt. Aus der ersten Zelle treten die Gase durch Seitenöffnungen in die nächste über, und wenn die Schmelzung in der ersten Zelle beendet ist,

ist die zweite durch die heißen Gase schon auf den Entzündungspunkt gebracht, brennt dann von selbst fort u. s. w. Die mit viel Schwefeldampf beladenen Gase gehen also nicht, wie bei den Calcaroni, verloren, die Ausbeute ist viel größer als früher, die Zeit viel kürzer (drei bis vier Tage für jede Zelle) und infolge der viel geringeren Rauchmenge kann man fast das ganze Jahr hindurch ohne Schädigung der Vegetation arbeiten. Im Jahre 1888 gab es nur 365 solcher Zellen in 40 Schwefelgruben, 1894 aber schon 1821 Zellen in 225 Gruben (d. h. mehr als zwei Drittel aller Gruben).

E. P. White (Eng. Min. Journ. **62**, 536) gewinnt Schwefel aus dessen Erzen dadurch, daß er die letzteren zwischen zwei konischen, mit Dampf geheizten Gefäßen heruntergleiten läßt, wo der Schwefel schmilzt und unten abläuft.

Weitere Apparate zum Ausschmelzen des Schwefels sind konstruiert worden z. B. von De la Tour de Breuil (Compt. rend. **93**, 456; vergl. auch C. Vincent, Bull. soc. chim. **40**, 528), welcher eine 66 prozentige Chlorcalciumlösung anwendet. K. Walter beschrieb einen Apparat zur kontinuierlichen Ausschmelzung von Schwefel durch Verbrennung eines Teiles des Schwefels, wobei das entstehende Schwefeldioxyd in Bleikammern zur Schwefelsäuregewinnung benutzt wird (Chem.-Ztg. 1886, S. 1199).

F. Dickert (amerikanisches Patent Nr. 298 734 und 301 222) beschreibt einen Apparat zum Ausschmelzen von Schwefel, bestehend aus einer doppeltwandigen Pfanne, verbunden durch eine durchlöcherte Scheidewand mit einer ähnlichen, aber umgekehrten doppelwandigen Pfanne, wobei Dampf in den Zwischenraum zwischen den Wänden eingeleitet wird.

Sehr sinnreich ist das Verfahren von Hermann Frasch (U. S. P. No. 461 429, 461 430 und 461 431, alle von 1891), erfunden zur Gewinnung des Schwefels aus dem Vorkommen in Louisiana, welches infolge von schwimmendem Gebirge auf den gewöhnlichen Wegen nicht zu erreichen ist. Man macht ein Bohrloch genau wie beim Bohren auf Petroleum und füttert dies mit einem 25 cm weiten Eisenrohre aus, das 3 m in das Hangende des Schwefellagers hineinreicht. In das Rohr wird ein solches von 15 cm, in dieses ein solches von 75 mm und im Mittelpunkt ein solches von 25 mm Weite eingesenkt. Das Bohrloch selbst geht bis zum Liegenden des Schwefellagers, und die inneren Röhren (anfangend von dem 15 cm-Rohr) gehen ebenfalls so weit. Nun preßt man auf 166° C. erhitztes Wasser unter dem erforderlichen Drucke durch das äußere Rohr, wodurch der außen befindliche Schwefel geschmolzen wird und sich im Bohrloche ansammelt. Anfangs versuchte man ihn einfach durch Pumpen zu Tage zu fördern; da dies nicht gelang, so treibt man durch das zentrale 25 mm-Rohr gepreßte Luft hinunter, welche sich mit dem geschmolzenen Schwefel zu einer Art Schaum mischt, der in dem 75 mm-Rohre wegen seines geringen spezifischen Gewichts schnell aufsteigt. Auf diesem Wege hat man in 24 Stunden bis 150 Tons zu Tage gefördert, wozu man 50 Tons Kohle unter dem Dampfkessel verbrennen mußte. Natürlich ist der Verlust an Wärme sehr groß, und es ist unberechenbar, in welcher Art die Verunreinigungen die Röhren verstopfen können. Im Jahre 1896 wurden aus einem in sehr reinem Erze hergestellten Bohrloche 2100 Tons Schwefel gefördert und

bis 1898 waren im ganzen 4509 Tons gefördert worden, worauf angeblich nach „Mineral Industry“ 7, 643 das Verfahren als unrentabel eingestellt wurde. Dies ist jedoch unrichtig. Vom Erfinder habe ich im Februar 1902 aufgenommene Photographieen erhalten, welche die Anlage, die Pumpen u. s. w. in voller Arbeit zeigen. Bisher wurde mit Dampfkesseln von 2100 Pferdestärken gearbeitet und damit durchschnittlich 100 Tons Schwefel pro Tag gepumpt; aber die Kessel für weitere 2200 Pferdestärken waren schon in der Montierung begriffen. Der flüssige Schwefel wird in große hölzerne Kasten bis auf 21 × 18 × 1,5 m Größe gepumpt, wo er erstarrt und behufs Verladung in Stücken ausgehackt wird. Das Verfahren soll das billigste aller Gewinnungsverfahren sein.

Mène (Monit. Scient. 1867, p. 400) gibt folgende Analysen von sizilianischem Schwefel:

S löslich in CS_2	96,2	92,1	92,1	91,3	90,1	90,0	88,7
S unlöslich in CS_2	—	—	—	1,5	2,0	2,1	1,7
Kohlige Substanz	0,5	1,0	1,1	0,7	1,0	1,1	1,0
Sand	1,5	2,3	2,8	3,3	2,3	2,8	5,5
Kalkstein und Cölestin . . .	1,8	4,1	3,0	2,5	4,1	3,0	2,8
	100,0	99,5	99,0	99,3	99,5	99,0	99,7

(Mènes Proben stammten augenscheinlich von sehr schlechten Qualitäten.)

Der Durchschnittspreis des Schwefels in Sizilien selbst betrug 1881 115 Lire, 1882 105 Lire, 1887 nur 69 Lire die Ton. Ein Bericht des italienischen Landwirtschafts-Ministeriums für das Jahr 1894 (Chem. Ind. 1895, S. 182) bespricht das gänzliche Daniederliegen der sizilianischen Schwefelindustrie. Diese hob sich jedoch 1896 durch die Bildung der mit englischem Kapital gegründeten Anglo-Sicilian Sulphur Company, wodurch das ruinöse Unterbieten der Preise aufhörte und teilweise bessere Methoden eingeführt wurden. 1900 war der Preis der gewöhnlichen Export-Qualität „best thirds“ Pfd. St. 3. 13. 6 (etwa 75 Mark) ab Catania. Die Gesamtausfuhr von Schwefel aus Sizilien in dem am 30. Juni 1900 endenden Jahre betrug 517 741 Tons, in dem am 30. Juni 1901 endenden Jahre 521 497 Tons. Dies verteilt sich auf die einzelnen Länder wie folgt:

	1900/1901	1899/1900
Vereinigte Staaten	147 094	138 846
Frankreich	98 455	90 393
Italien	85 210	101 624
Deutschland	30 549	26 290
Norwegen, Schweden, Dänemark .	27 373	18 313
Griechenland und Türkei . . .	22 304	19 795
Großbritannien	19 923	25 933
Rußland	19 878	16 815
Österreich	19 647	23 067

Holland	15 813	11 781
Portugal	11 315	11 462
Belgien	9 316	8 845
Spanien	3 566	6 298
Andere Länder	11 059	10 259

(Ausfuhrzahlen aus früheren Jahren in der 2. Aufl., S. 13.)

Norditalien, besonders die Romagna, lieferte früher sehr viel Schwefel, aber viele der Lager sind schon erschöpft und die Produktion ist langsam zurückgegangen (23 274 Tons im Jahre 1886, 21 663 Tons im Jahre 1887; Einzelheiten in Chem. Zeitschr. **12**, 1659). Die ganze dort gewonnene Menge wird im Inlande zum Schwefeln der Weinreben verwendet.

Auf den Liparischen Inseln und bei Neapel findet sich selenhaltiger Schwefel, jedoch nur in kleinen Mengen.

An vielen anderen Orten der Erde sind Schwefellager aufgefunden worden, welche zuweilen für sehr wichtig erklärt worden sind; aber bisher hat keine einzige der neuen Schwefelgruben eine merkbare Einwirkung auf den Schwefelhandel gehabt, in welchem Italien noch immer fast ein Monopol hat.

Die wichtigeren dieser Schwefelvorkommen sind folgende:

Andalusien produziert Schwefel, der zum Teil in Almeria raffiniert wird.

In Deutschland ist Schwefel gefunden worden zu Staßfurt (Berl. Ber. 1890, S. 192) und bei Ratibor in Oberschlesien, wo ein 6 m mächtiges Lager vorkommt, das mittels Extraktion durch Schwefelkohlenstoff ausgebeutet worden ist (Chem. Ind. **2**, 136; Fischers Jahresber. 1882, S. 233). Die Erzeugung von Schwefel (einschließlich des aus Sodarückstand gewonnenen) war 2317 Tons im Jahre 1897, 1954 Tons im Jahre 1898, 1663 Tons im Jahre 1899. Die Einfuhr betrug 1898: 30 269 Tons; 1899: 31 196 Tons; 1900: 40 689 Tons. Die Ausfuhr ist unbedeutend.

In Galizien besteht eine alte Schwefelgrube zu Swoscowice bei Krakau, welche einige Jahre lang mit großem Eifer ausgebeutet wurde; der Schwefel wurde daselbst zeitweilig nach dem Vorschlage von Cl. Winkler aus dem mergeligen Erze durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen, später durch Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf. Dieses Lager ist aber so gut wie erschöpft. (Vergl. Wagners Jahresber. 1878, S. 333; 1879, S. 272; Fischers Jahresber. 1885, S. 204.)

Rußland besitzt verschiedene Schwefelvorkommen. Gluschkow fand im astrachanschen Gouvernement, am östlichen Ufer des Salzsees von Baskuntschak, ein Lager, bestehend aus einer Mischung von sandigem Gestein mit 30 bis 35 Proz. reinem Schwefel (Fischers Jahresber. 1884, S. 264). In Westsibirien sollen Schwefellager vorhanden sein. Im Weichselbezirk wird ein solches zu Czarki ausgebeutet, welches 1883 60 000 Pud ergab. In der Sandsteppe von Karakum sind viele kegelförmige Hügel gefunden worden, bestehend aus schwefligem Gestein von 50 Proz. Gehalt (Chem.-Ztg. 1884, S. 478). Baron Heyking hat im Grodnobezirk, im nördlichen Kaukasus Schwefel gefunden (ebendas. 1887, S. 1620). Nach Chem. Ind. 1892, S. 443 wird das

Schwefellager zu Tschirkat in Daghestan in der Art abgebaut, daß jährlich 300000 Pud Schwefel gewonnen werden, welche nach Baku zu 1,18 Rubel pro Pud (16,38 kg) geliefert werden.

Nach der Chem.-Ztg. 1894, S. 2002 ist in Transkaspien, 60 Werst vom Hafen Usun-Ada am Kaspischen Meere und nur 2 Werst von der Eisenbahnlinie, ein großes Schwefellager entdeckt worden, dicht unter der Erdoberfläche, also durch Tagebau zu gewinnen. Das Erz enthält 35 bis 40 Proz. S und stellt sich auf 20 bis 25 Kopeken pro Pud in Usun-Ada. Falls das Lager sich als reichhaltig erweist, so würde es angeblich den sizilianischen Schwefel aus Rußland ganz verdrängen. Vielleicht ist dies dasselbe Vorkommen, worüber in Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, p. 867 als dem „reichsten in der Welt" berichtet ist, das 600 Meilen von Khiva entfernt sei und sich über 28 (engl.) Quadratmeilen erstrecke.

Chonski berichtete 1895 (Chem.-Ztg. 1895, Repert., S. 411), daß die an verschiedenen Orten in Rußland versuchte Schwefelgewinnung überall eingestellt sei. Er beschrieb die mit den verschiedenen Gewinnungsmethoden verbundenen Nachteile. Sein Aufsatz sollte von denjenigen studiert werden, welche jedes neu aufgefundene Schwefellager für Bargeld ansehen.

Vergl. über Schwefelvorkommen in Rußland auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 36; Chem. Ind. 1898, S. 241; Niedenführ, Chem.-Ztg. 1897, Nr. 30; Machalski, Engin. Min. Journ. **70**, 216; Chem. Trade Journ. 1900, **27**, 220.

Island besitzt große Schwefellager, angeblich noch bedeutender als die sizilianischen. Dasjenige zu Guldbringe Syssel, im Südwesten des Landes, soll vor einiger Zeit mit Vorteil ausgebeutet worden sein.

Schwefel wird gefunden bei Mossul in Mesopotamien; in Nordafrika bei Kairo und in Tunis. Zu Djemsah und Rangah am Roten Meere soll die Compagnie soufrière 300 Tons monatlich erhalten.

Mac Ivor beschreibt eine kleine Insel bei Neuseeland, augenscheinlich den Krater eines großen unterseeischen Vulkans, mit großen Schwefellagern; sie wird vermutlich bald im Meere verschwunden sein (Chem. News **56**, 251). 1900 lieferte Neuseeland 1692 Tons Schwefel.

Japan besitzt große Schätze von Schwefel; doch hat die Schwierigkeit der Fabrikation und Verschiffung bisher eine größere Ausdehnung dieser Industrie verhindert. 1890 (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 234) wurde nur an einem Orte Schwefel in größerem Maßstabe gewonnen, nämlich zu Atosanobori bei Kuschiro, im Südosten der Insel, auf welcher der Hafen Hakodate liegt. Die dortige Grube besteht aus einem Lager von 50prozentigem Erz, im Krater und an den Abhängen eines erloschenen Vulkans. Die gewinnbare Menge von Schwefelerz soll nach den niedrigsten Schätzungen eine Million Tons, nach anderen das Fünffache betragen. Der Schwefel kostet zu Kuschiro etwa 31 Mk., zu Hakodate schon 44 Mk., was zu teuer ist. Er wird fast ganz nach San Francisco verschifft; die ausgeführte Menge betrug:

1885 . . .	1541 Tons	1888 . . .	3609 Tons
1886 . . .	4972 „	1895 . . .	15700 „
1887 . . .	7096 „		

Außer dem gewöhnlichen Schwefel kommt in Japan auch eine orangerote Abart vor, mit 0,17 Proz. Tellur, 0,06 Proz. Selen, 0,01 Proz. Arsen, Spuren von Molybdän und erdigen Substanzen (Divers und Shimidzu, Chem. News 1883, No. 1256).

Ganz vor kurzem ist ein großes Vorkommen von Schwefel auf der vulkanischen Insel Etrofu, halbwegs zwischen der Nordspitze von Japan und Kamtschatka, in Ausbeutung genommen worden. 1900 wurden schon 10000 Tons gefördert und man will auf 3000 Tons per Monat kommen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 300).

In den Vereinigten Staaten hat sich Schwefel an vielen Orten vorgefunden (Einzelheiten in den Mineral Resources of the United States für 1885 und spätere Jahre). Wichtigste Fundorte: Cove Creek, Millard County, South Utah; Rabbit Hole Springs, Humboldt County, Nevada; bei Lake Charles, Louisiana; in Wyoming und anderweitig in den Rocky Mountains, in Texas, Kalifornien u. s. f. Die meisten dieser Vorkommen werden nicht ausgebeutet, teils wegen zu geringer Bedeutung, teils wegen Transportschwierigkeiten. Die Rabbit Hole-Grube ist hin und wieder, aber nie in großem Maßstabe ausgebeutet worden. Am wichtigsten ist noch die Cove Creek-Grube, für deren Ausbeutung eine Gesellschaft mit einem Kapital von zwei Millionen Dollars gegründet wurde, die aber nur 2000 Tons Schwefel im Jahre 1886 und 2700 Tons im Jahre 1887 lieferte, so daß sie nicht einmal die Westküste der Vereinigten Staaten vollständig versorgen konnte, deren Jahresverbrauch von 4500 Tons zum Teil aus Japan, zum Teil aus Sizilien gedeckt wird. Im Anfange des Jahres 1888 hörte der Betrieb dieser Grube ebenfalls ganz auf; 1891 wurden dort wieder 1000 Tons gewonnen. Allerdings würde Nordamerika eine der Hauptquellen von Schwefel für die Industrie werden, wenn die an das Vorkommen im Grand Gulf Basin im Staate Louisiana geknüpften Erwartungen sich bestätigen sollten. Man hat dort in der Nähe von Lake Charles City sehr große Schwefellager gefunden, welche etwa in einer Teufe von 135 m beginnen. Die Bohrungen haben eine Mächtigkeit der Lager von reichem Schwefelerz von im ganzen 37 m ergeben, nebst etwa 100 m schwefelhaltigem Gips. Das erste und mächtigste Lager zeigt oben einen Gehalt von 62 Proz., in der Mitte von 90 Proz. reinem Schwefel. Die einzige Schwierigkeit für die Ausbeutung ist eine Schicht von 72 m Triebsand oberhalb der Schwefellager, was man jedoch im Laufe des Jahres 1892 durch Anwendung des Gefrierverfahrens zu überwinden hoffte (vergl. S. 14). Die Grube gehört der American Sulphur Company in New York, welche glaubt, daß sie eine der wichtigsten der Erde werden wird.

In Unter-Kalifornien, nicht weit von der Mündung des Kolorado, ist Schwefel gefunden worden. Das Roherz soll 70 bis 80 Proz. reinen S enthalten (Fischers Jahresber. 1897, S. 420).

Gewinnung, Einfuhr und Verbrauch von Schwefel in den Vereinigten Staaten in den letzten Jahren nach Min. Ind. IX, p. 611 (Tons von 1016 kg):

Jahr	Gewinnung	Einfuhr				Verbrauch
		Rohschwefel	Schwefelblumen	raffin. Schwefel	Gesamt	
1896	3800	145 318	665	447	146 430	149 746
1897	1690	133 846	319	148	139 313	140 849
1898	2726	159 790	537	163	160 410	161 772
1899	1565	140 841	336	184	141 361	142 449
1900	4630	166 787	628	142	167 328	171 418

In Britisch-Kolumbien, am Skeenafluß, ist ein großes Schwefellager, das die Gegend am Puget Sund und schließlich die ganze Küste des Stillen Meeres versorgen soll (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 1040).

Auch an vielen anderen Orten in Amerika kommt Schwefel vor, so in den vulkanischen Gegenden von Ecuador, zu Chillan in Chile u. s. w. Der Krater des Popocatepetl in Mexiko enthält große Mengen Schwefel, und es wurde eine Eisenbahn dahin projektiert, für welche jährlich ein Transport von 50 000 Tons Schwefel erhofft wurde; die ganze Linie entlang sollten Schwefelsäurefabriken errichtet werden (Fischers Jahresber. 1884, S. 265). Bisher scheint alles dies noch Projekt geblieben zu sein.

Auf der Insel Saba, einer der Kleinen Antillen, ist ein Schwefellager von durchschnittlich 45 Proz. Gehalt, welches einige Zeit ausgebeutet, aber als unlohnend wieder verlassen wurde (Dingl. polyt. Journ. 1886, **259**, 43).

In Chile wird Schwefel in einer Höhe von etwa 4000 m über dem Meere gefunden. Die 1900 von einer zu Iquique domizilierten Gesellschaft eröffnete Grube befindet sich 54 engl. Meilen von der nächsten Eisenbahnstation. Das Produkt soll von sehr guter Qualität sein; es wird in den Provinzen Atacama und Tarapaca zur Gewinnung von Jod und zur Herstellung von Sprengpulver für die Salpeterfabriken gebraucht. Dies scheint das Lager von Taital zu sein, welches in einem im Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 1039 zitierten Konsularberichte erwähnt ist. 1901 wurde die Arbeit als unlohnend eingestellt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1248).

In Venezuela ist 30 bis 40 km von der Küste Schwefel gefunden worden, der von der Deutsch-Venezolanischen Schwefelgruben-Aktiengesellschaft in Köln mittels einer Drahtseilbahn ausgebeutet wird.

Darstellung von Schwefel aus verschiedenen Stoffen.

Bei der Leuchtgasfabrikation werden, angesammelt in der gebrauchten Gasreinigungsmasse, große Mengen Schwefel erhalten. Insofern dieselben zur Darstellung von schwefliger Säure dienen, werden wir davon in einem späteren

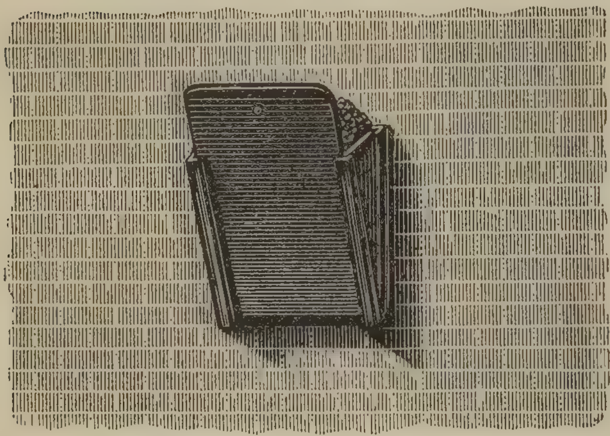
Abschnitte handeln. Diese Masse dient zuweilen auch zur Darstellung von freiem Schwefel, z. B. durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, oder nach Broadberry (Gas World 1895, 23, 643) mit heißem Benzol; doch scheint dies meist nicht lohnend zu sein (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 491), schon wegen der unvermeidlichen Verunreinigung mit Teer, weshalb er meist direkt verbrannt wird (vgl. 4. Kapitel).

Einige der unten beschriebenen Verfahren beziehen sich auf Verarbeitung dieses Ausgangsmaterials.

Der Auslaugungsrückstand der Sodafabriken (gewöhnlich einfach Sodarückstand genannt) lieferte schon seit vielen Jahren eine gewisse, aber relativ unbedeutende Menge von Schwefel. Durch das im II. Bande zu beschreibende Verfahren von Chance ist er nunmehr eine sehr wichtige Quelle von freiem Schwefel geworden, worüber jedoch auf diesen Band zu verweisen ist.

Die Erzeugung von Schwefel durch Destillation der Pyrite hat gegenwärtig ihre Bedeutung verloren, wird jedoch noch immer auf den Werken der Firma J. D. Starck zu Littmitz in Altsattel in Böhmen betrieben, um die zur Eisenvitriolgewinnung nötigen Kiesabbrände zu erhalten. In den Jahren 1863 bis 1872 gewann man daraus 48821 Zentner Schwefel. Die Destillation geschieht dort in tönernen Röhren, 1 m lang, 12 cm hoch und 14 cm breit, rückwärts ganz offen, nach vorn zu einer Spitze von 2 cm Durchmesser verengt; sie sind mit Kochsalz glasiert und liegen zu drei Reihen von je sieben Röhren in einem Ofen. Als Vorlage dient für jede Röhre ein halb mit Wasser gefülltes Blechkistchen, welches an dem verjüngten Ende der Retorte angesetzt ist. Der Pyrit wird durch das offene Ende eingetragen, ein schief geneigtes Blechstück vorgeschoben und die entstandene Fuge mit Sand oder Kiesabbrand verschlossen, wie es obenstehende Fig. 1 zeigt.

Fig. 1.



Man gewinnt hier nur ein Drittel des im Pyrit enthaltenen Schwefels; dagegen soll man die Hälfte (?) des Pyritschwefels in einem in Schweden üblichen kontinuierlichen Ofen gewinnen, der nach Art eines kontinuierlichen Kalkofens eingerichtet ist und dessen oberer Teil sich in einen hölzernen, als Kondensationsraum fungierenden Schlot fortsetzt. Nachdem der Ofen ein für allemal mit Brennstoff angeheizt ist, beschickt man ihn mit Pyrit, von dem ein Teil verbrennt, während die Hälfte seines Schwefels sich verflüchtigt und oben kondensiert wird. Durch eine seitlich oben angebrachte Öffnung kann von Zeit zu Zeit neuer Pyrit oben eingetragen und durch eine andere Öffnung die Abbrände unten ausgezogen, mithin das Brennen kontinuierlich fortgesetzt werden. (Dieses Verfahren dürfte kaum so viel Schwefel als das zuerst beschriebene geben und wäre in bebauten Gegenden von vornherein ausgeschlossen.)

Von P. W. Hofmann (Dingl. polyt. Journ. 220, 232; Wagners Jahresber. f. 1876, S. 292) ist ein Vorschlag zur Gewinnung von Schwefel aus dem an den Pyritgruben massenhaft erhaltenen und (früher) schwer zu verwertenden Erzklein gemacht worden. Leitet man über zur dunklen Rotglut erhitztes Schwefelcalcium (aus Sodarückstand) schweflige Säure, so wird die letztere anfänglich absorbiert; dann destilliert Schwefel über und das Schwefelcalcium verwandelt sich in Calciumsulfat. Leitet man nun über dieses im Glühen Leuchtgas, oder glüht man es nach genügendem Zusatz von Kohle, so erhält man wieder Schwefelcalcium, welches von Frischem benutzt werden kann. Man sollte also, nach Hofmann, den Feinkies gleich an den Gruben verbrennen, aus den Röstgasen mit Hilfe von Schwefelcalcium Schwefel abscheiden und in den Handel bringen, die Röstrückstände nach einem im 13. Kapitel dieses Bandes zu behandelnden Verfahren auf Zinkchlorid und Glaubersalz verarbeiten und das dann fallende Eisenoxyd in Hohöfen verhütten. Praktische Ausführung hat dieser Vorschlag nicht gefunden und ist dazu auch keine Aussicht vorhanden, seitdem mit Hilfe der Etagenöfen das Erzklein sich mindestens ebenso gut wie das Stufferz verwerten läßt.

Gerlach (Deutsches Pat. Nr. 229, 3. Juli 1877) will Schwefel aus Schwefelerzen und besonders aus der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken dadurch gewinnen, daß er sie in eisernen oder tönernen Retorten erhitzt, indem gleichzeitig durch glühende Röhren überhitzter Wasserdampf durchgeleitet wird. Die Destillation des Schwefels soll ungemein rasch von statten gehen. Eine Beschreibung und Zeichnung findet sich in Wagners Jahresber. 1879, S. 268. Ein in Oberschlesien damit für Schwefelmergel angestellter Versuch gab kein günstiges Ergebnis (ebendas. 1882, S. 234).

O. C. D. Roß hat einen sehr ähnlichen Apparat patentiert (Engl. Pat. Nr. 713, 1879); weitere Apparate finden sich im Scient. Amer. 39, 276 und in der Chem.-Ztg. 1879, S. 241. Dubois (Deutsch. Pat. Nr. 41 718) beschreibt eine dafür bestimmte Drehretorte.

Nach einem französischen Patent der Gesellschaft von St. Gobain (Nr. 107820, 28. April 1875) sollte man auf der obersten Etage eines gewöhnlichen Plattenröstofens für Schwefelkies (siehe deren Beschreibung im 4. Kapitel) eine irdene Retorte anbringen, in welcher der Pyrit zuerst durch Destillation eines Teiles seines Schwefels beraubt wird, der in den bekannten Kondensationskammern als Stangenschwefel oder Schwefelblumen aufgefangen wird. Man läßt nach einiger Zeit den teilweise entschwefelten Pyrit auf die nächste Etage und so weiter nach unten fallen; hier verbrennt dann der übrige Schwefel und die Röstgase gehen in die Bleikammern, während ihre Hitze die Destillation des frischen Pyrits in der Retorte bewirkt. — Dieses Verfahren taugt nicht viel; die Schwefelblumen, welche man erhält, sind ungemein sauer und sowohl der Ofen als auch die Bleikammern gehen ungemein schlecht. Ähnlich ist das Verfahren von Labois (Engl. Pat. Nr. 9761, 1884).

Holloways Verfahren (Engl. Pat. Nr. 500 und 1131, 1878) erregte seiner Zeit viel Aufsehen. Er bläst heiße Luft durch geschmolzenen Pyrit und verwandelt ihn so in einen Kupferstein und eine Schlacke, während freier

Schwefel abdestilliert und aufgefangen werden kann. Der Hauptzweck war die Konzentration armer Kupfererze in Ländern mit teurem Brennstoff. Der Erfinder hat es in einem Vortrage vor der Society of Arts beschrieben; kritisiert wurde es schon daselbst, sowie später von Bode (Dingl. polyt. Journ. 232, 433). Angus Smith (Alkali Reports 1877—1878, p. 47) hielt dieses jedenfalls sehr interessante Verfahren für vielversprechend, aber es ist nicht zur Durchführung gekommen.

Buisine (Deutsch. Pat. Nr. 73 222) will halbgerösteten Schwefelkies mit Schwefelsäure erhitzen, wobei Eisenvitriol als Nebenprodukt gewonnen wird. Nach Nr. 79 706 soll man zu diesem Zwecke den Schwefelkies in geschlossenen Gefäßen bei etwa 700° abdestillieren und den Rückstand mit Schwefelsäure behandeln; das so erhaltene Gemisch von Schwefel, Ferrosulfat und Kupfersulfat soll direkt zur Bekämpfung gewisser Traubenkrankheiten benutzt oder durch Auslaugen und Zementieren der Sulfate und Schmelzen des in Wasser unlöslichen Rückstandes auf metallisches Kupfer, Eisenvitriol und Schwefel verarbeitet werden.

Ch. W. Stickney (Amerikan. Pat. Nr. 475 824 vom 5. Mai 1892; Eng. Min. Journ. 65, 674) will aus einem Teile des Erzes durch Wasserdampf bei Rotglut Schwefelwasserstoff, aus einem anderen durch gewöhnliche Luftröstung schweflige Säure entwickeln. Beide Gase sollen gemischt und dann mit einer Lösung von Aluminiumsulfat in Berührung gebracht werden, wodurch der Schwefel in leicht absetzbarer Form gewonnen wird (jedenfalls aber ganz unvollständig, da namentlich die H_2S-Bildung nur teilweise eintreten wird). Die Reaktion soll durch elektrische Funken befördert werden.

Fröhling, Fleming & Whitlock (Engl. Pat. Nr. 10 295, 1900) wollen so gut wie allen Schwefel aus Schwefelkies durch Erhitzung desselben in einer Retorte im Strome von Kohlensäure oder Stickstoff unter Zusatz einer kleinen, regulierten Menge von Sauerstoff erhalten, wodurch nur das Eisen zu Fe_2O_3 verbrannt werden soll, während der Schwefel frei wird. Das deutsche Patent von Whitlock, Nr. 127 565, betrifft denselben Gegenstand.

Es ist häufig vorgeschlagen worden, Schwefel mittels Leiten von Schwefeldioxyd enthaltenden Gasen durch glühende Kohlen darzustellen. Haenisch und Schröder (Deutsch. Pat. Nr. 33 100) verfahren zu diesem Zwecke wie folgt: Sie leiten die Gase zuerst durch feuerfeste, mit Koks gefüllte und von außen durch Generatorgas geheizte Cylinder; die Verbrennungsprodukte streichen durch einen zweiten Cylinder, der mit lose gestellten Ziegeln gefüllt und durch die Abhitze des ersten Cylinders geheizt ist. Hier wirken das unzersetzte Schwefeldioxyd, das Kohlendioxyd, der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenoxysulfid aufeinander, so daß bei gehöriger Regelung des Gasstromes schließlich nur CO_2 und S entstehen. Man kann auch die SO_2 sofort mit CO behandeln, nach der Gleichung: $SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S$. Eine Einrichtung in großem Maßstabe für dieses Verfahren ist zu Oberhausen gemacht worden (Chem.-Ztg. 1886, S. 1039); mit welchem Erfolge, ist mir nicht bekannt.

J. und F. Weeren (Deutsch. Pat. Nr. 38014) erhalten SO_2 für obigen Zweck durch Glühen von Sulfaten mit Kieselsäure.

Heinrici (Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 525) will diese Reaktion zur Verarbeitung des bei der Reinigung von Mineralölen fallenden Säureteers benutzen. Durch Erhitzung desselben entsteht SO_2, welches durch glühenden Koks in S umgewandelt werden soll.

Schwefelwasserstoff ist sehr häufig als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Schwefel vorgeschlagen worden, was insbesondere durch das Verfahren von C. F. Claus ermöglicht worden ist, das im II. Bande (2. Aufl., S. 775 ff.) ausführlich beschrieben ist. Indem wir hierauf verweisen, führen wir nur einige wenige verwandte Verfahren, sowie seit 1896 vorgeschlagene Neuerungen an.

C. F. Claus (Engl. Pat. Nr. 6909, 1887) behandelt Schwefelmetalle mit überhitztem Dampf und verbrennt den so erhaltenen Schwefelwasserstoff mit einer begrenzten Menge von Luft, um dadurch freien Schwefel zu erhalten.

A. M. und J. F. Chance (Engl. Pat. Nr. 2495, 1888) reduzieren Gips oder verwitterte Sodarückstände durch Glühen mit Kohle zu Schwefelcalcium und behandeln das mit Wasser gemischte Produkt mit Kalkofengasen, genau wie es im folgenden Bande bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückstand beschrieben wird. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird entweder auf Schwefelsäure oder auf freien Schwefel verarbeitet.

Carulla (Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, p. 980) verbrennt H_2S statt im Claus-Ofen in einem gewöhnlichen Schwefelkiesofen, weil dabei angeblich das Ausbringen größer sein soll (?).

Baranow und Genossen (Engl. Pat. 7269, 1898) reduzieren natürliche Sulfate durch Koks, behandeln das Produkt mit CO_2 und stellen aus dem H_2S den S dar, wobei sie das H_2S durch glühendes Sulfat leiten.

Palaschkowski (Russ. Pat. Nr. 5464 u. 5477; Chem.-Ztg. 1902, S. 15) modifiziert dieses Verfahren wie folgt. Er bereitet aus dem Sulfat mit Kies und Teer Briketts, was die Reduktion sehr beschleunigt. Das Sulfid wird unter einem Drucke von zwei bis drei Atmosphären durch CO_2 zersetzt. Das H_2S wird am besten nicht gleich durch glühendes Sulfat, sondern durch eine Lösung des Sulfids geleitet, wobei sich $Ca(SH)_2$ und $NaHS$ bildet. Durch Na_2SO_4 verwandelt man auch das erstere in $NaHS$ und stellt nun aus diesem durch CO_2 dar: H_2S und $NaHCO_3$. Nur dieses H_2S wird jetzt dazu verwendet, um durch Sulfate in S und SO_2 umgewandelt zu werden.

Davidson und die United Alkali Co. (Engl. Pat. Nr. 17476, 1897 und Nr. 7088, 1898) beschreiben Verbesserungen bei der Sublimation von Schwefel.

Albright & Hood (Engl. Pat. Nr. 11988, 1894) reinigen Schwefel, indem sie ihn längere Zeit bis wenig unter seinem Siedepunkte erhitzen.

Die Gewinnung von Schwefel auf der ganzen Erde wird nach amtlichen Quellen in Min. Ind. 9, 611 wie folgt angegeben (Tons zu 1000 kg).

Land	1895	1896	1897	1898	1899
Österreich	830	643	530	496	555
Frankreich	4 213	9 720	10 723	9 818	11 744
Ungarn	102	138	112	93	116
Deutschland	2 061	2 263	2 317	1 954	1 663
Griechenland	1 480	1 540	358	135	1 150
Italien	370 766	426 353	496 658	502 351	563 697
Japan	15 557	12 540	12 013	10 339	10 241
Rußland	190	437	574	?	?
Spanien	2 231	1 800	3 500	3 100	1 100
Schweden	—	77	—	50	—
Vereinigte Staaten . . .	1 676	3 061	1 717	2 770	1 590

Dies schließt nicht den in Großbritannien aus dem Sodarückstand regenerierten Schwefel mit ein, der für 1898 auf 31 000 Tons angeschlagen wird.

Technische Analyse des Rohschwefels.

Man unterscheidet im Handel bei dem sizilianischen Schwefel (dem einzigen, der bis jetzt für die Schwefelsäurefabrikation in Betracht kommt) drei Sorten. Die erste besteht aus großen, glänzenden, bernsteingelben Stücken (englisch: „firsts“, italienisch: „prima Lercara“ oder „prima Licata“) und wird nur selten für den vorliegenden Zweck gebraucht. Die zweite Qualität („seconds“, „seconda vantaggiata“) ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb; die dritte („thirds“, „terza vantaggiata“) hat eine nicht mehr rein gelbe und noch mattere Farbe, und bei beiden Sorten ist, so wie sie in England ankommen, sehr viel Pulver. Sie sind übrigens im ganzen sehr rein und dürften selten über 2 Proz. Asche hinterlassen. Bei der dritten Qualität kommt allerdings ausnahmsweise bis 4 Proz. Asche oder selbst mehr vor; sie ist teils durch Bitumen, teils durch amorphen Schwefel bräunlich gefärbt. „Zolfo ventilato“ ist Schwefel, der fein gemahlen, durch ein Becherwerk gehoben und durch einen Luftstrom fortgeblasen und dadurch gesiebt wird. Man verwendet dazu nicht gewöhnliche Luft, sondern abgekühlte Rauchgase, welche wegen ihres geringeren Sauerstoffgehaltes weniger Entzündungsgefahr bieten. Hiervon stellen Walter & Trewhella in Neapel und Catania jährlich 5000 Tons dar (Chem.-Ztg. 1901, Nr. 42).

Für gewöhnlich untersucht man Rohschwefel nur durch Verbrennen von etwa 10 g in einer kleinen Porzellanschale und Wägen der Asche. Besser bestimmt man auch die Feuchtigkeit durch Trocknen einer nicht oder nur gröblich zerkleinerten Probe (beim Feinreiben würde Wasser entweichen) von etwa 100 g im Luft- oder Wasserbade.

Bituminöse Substanzen erkennt man am leichtesten an der Farbe des

Schwefels; sie kommen in größter Menge in dem aus Gasreinigungsmasse gewonnenen Schwefel vor, der dadurch manchmal ganz schwarz gefärbt ist.

In Rohschwefel und besonders in aus Sodarückständen regeneriertem Schwefel kommt öfters Arsen (als As_2S_3) vor. Beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff bleibt das Schwefelarsen zurück und kann gewogen werden. Schaeppi (Chem. Ind. 1881, S. 409) zieht vor, nach Vorschrift der deutschen Pharmakopöe das As_2S_3 mit verdünntem Ammoniak bei 70 bis 80° auszuziehen. Aus der Lösung kann man mit Silbernitrat Schwefelsilber niederschlagen, welches filtriert, gewaschen und in heißer Salpetersäure aufgelöst wird, worauf das Silber als Chlorsilber bestimmt wird; 6 Mol. AgCl entsprechen 1 Mol. As_2S_3. Man arbeitet aber besser auf volumetrischem Wege, indem man die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens mit reiner Salpetersäure genau neutralisiert, stark verdünnt und mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat titriert, bis ein Tropfen der Lösung bei Zusatz von neutralem Kaliumchromat sich braun färbt. Bei Anwendung von 10 g Schwefel zeigt jedes Kubikcentimeter der $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung 0,041 Proz. As_2S_3 an. — Zuweilen kommt in regeneriertem Schwefel Arsen als Eisen- oder Calciumarsenit vor, welches durch obiges Verfahren nicht gefunden wird; man muß dann den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausziehen und den Rückstand mit Königswasser digerieren.

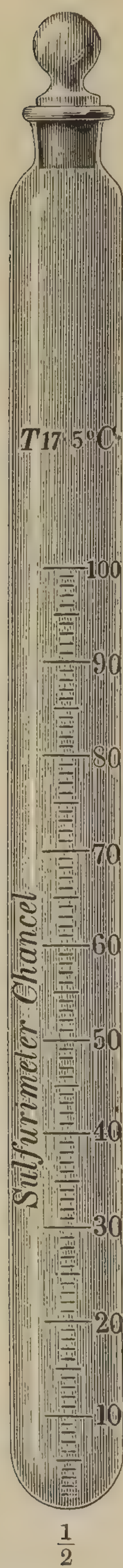
Eine qualitative Reaktion auf Schwefel besteht darin, daß man 1 g Schwefel mit 15 Tropfen Salmiakgeist in 2 ccm Wasser eine halbe Stunde lang schüttelt, filtriert, zu dem Filtrat 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäure setzt, ein blankes Stück Messing in die Lösung stellt und auf 60 bis 100° erhitzt; bei Gegenwart von Eisen färbt sich das Messing grau oder schwarz (Hager, Pharm. Centralbl. 1884, S. 268 u. 443).

Selen findet man durch Verpuffen des Schwefels mit Kaliumnitrat, Auflösen in Salzsäure und Behandlung mit SO_2, welches das Selen als rotes Pulver niederschlägt.

Reed (Chem.-Ztg. 1897, Rep. S. 252) beschreibt die in Amerika übliche Probe auf Selen. Man kocht 0,5 g Schwefel mit einer Lösung von 0,5 g Cyankalium in 5 ccm Wasser, filtriert und säuert das Filtrat mit HCl an. Wenn eine rote Färbung innerhalb einer Stunde auftritt, so ist Selen vorhanden. Oder man kocht 1 g Schwefel eine Stunde lang mit 2 g Cyankalium in Lösung, setzt noch 0,5 g KCy zu und kocht noch eine halbe Stunde. Natürlich wird etwa vorhandenes Eisen mit dem sich bildenden Rhodankalium ebenfalls reagieren.

Macagno (Chem. News **43**, 192) schlug eine direkte Bestimmung des Schwefels durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff vor. Pfeiffer (Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 194) hat diese Sache weiter untersucht und gibt für diese Methode folgende Vorschrift. Man schüttelt eine abgewogene Menge des Schwefels mit genau dem vierfachen Gewicht von reinem Schwefelkohlenstoff, filtriert, bringt die Temperatur auf 15° und bestimmt das spezifische Gewicht der Lösung. Die folgende (aus dem Original abgekürzte) Tabelle gibt die Teile Schwefel an, welche von 100 Gewtln. CS_2 bei 15° bei verschiedenen spezifischen Gewichten aufgelöst sind.

Fig. 2.



½

Spezif. Gewicht	S	Spezif. Gewicht	S	Spezif. Gewicht	S	Spezif. Gewicht	S
1,2708	0,0	1,3003	6,5	1,3271	13,0	1,3517	19,5
1,2731	0,5	1,3024	7,0	1,3291	13,5	1,3536	20,0
1,2754	1,0	1,3045	7,5	1,3311	14,0	1,3553	20,5
1,2779	1,5	1,3066	8,0	1,3330	14,5	1,3571	21,0
1,2800	2,0	1,3087	8,5	1,3350	15,0	1,3587	21,5
1,2833	2,5	1,3108	9,0	1,3369	15,5	1,3605	22,0
1,2847	3,0	1,3129	9,5	1,3388	16,0	1,3622	22,5
1,2870	3,5	1,3150	10,0	1,3408	16,5	1,3640	23,0
1,2894	4,0	1,3170	10,5	1,3426	17,0	1,3657	23,5
1,2916	4,5	1,3190	11,0	1,3445	17,5	1,3674	24,0
1,2938	5,0	1,3211	11,5	1,3463	18,0	1,3692	24,5
1,2960	5,5	1,3231	12,0	1,3481	18,5	1,3709	25,0
1,2982	6,0	1,3251	12,5	1,3500	19,0		

Dieselbe Frage wird nochmals von P. Fuchs behandelt (Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1189), dessen Zahlen ein wenig von denen Pfeiffers abweichen. Diese letzteren, welche in meinem Laboratorium ermittelt worden sind, bieten jede Garantie der Genauigkeit.

Zur Bekämpfung der Traubenkrankheit ist der Feinheitsgrad des gemahlenen Schwefels von großer Wichtigkeit. In Frankreich wird dieser durch das Sulfurimeter von Chancel, Fig. 2, ermittelt. Dies ist ein unten geschlossenes Glasrohr mit Glasstopfen, 23 cm lang, 15 mm weit, in 100 Grade von je ¼ cm eingeteilt, vom Boden aus beginnend. Die 100 Grade nehmen einen Raum von 100 mm ein. Wenn man gemahlenen Schwefel mit wasserfreiem Äther schüttelt, so bildet er nach dem Absetzen eine Schicht, deren Höhe dem Feinheitsgrade des Pulvers entspricht. Man siebt den zu untersuchenden Schwefel durch ein Sieb mit 1 mm Maschenöffnung, bringt davon 5 g in das Rohr und setzt dazu Äther von 17,5° oder möglichst nahe dieser Temperatur bis zur halben Höhe des Rohres. Man schüttelt dieses gut um, bis zur Zerteilung der Klümpchen, und gießt mehr Äther zu, bis 1 cm über den Teilstrich 100. Man schüttelt nochmals um und stellt das Rohr senkrecht. Wenn die Salpeterschicht nicht mehr zusammensinkt, so wird ihre Höhe abgelesen und als „Chancel-Grade“ angegeben. Gewöhnlicher gemahlener und gesiebter Schwefel zeigt 50 bis 55° Chancel, feinere Quantitäten 70 bis 75°. Die feinste Qualität erhält man nicht durch Sieben, sondern durch ein Windgebläse, und dieser „Zolfo ventilato“ (S. 24) zeigt 90 bis 95° Chancel (Wacker, Chem.-Ztg. 1901, S. 459). Zum Gebrauche in Weinbergen sollte der Schwefel mindestens 60° Ch. zeigen; manche wollen bis 75° Ch. gehen.

Analyse des raffinierten Schwefels. Block- oder Stangen-

schwefel ist meist so gut wie völlig rein, kann aber natürlich auf Asche, Arsen und Selen untersucht werden.

Schwefelblumen sind nie ganz rein. Wenn sie nicht besonders gewaschen sind, sind sie immer sauer. Janda (Fischers Jahresber. 1897, S. 421) fand darin bis 0,283 Proz. Asche; im Durchschnitt von 30 Mustern 0,063 Proz. Er untersuchte auch die Löslichkeit in kochender Natronlauge vom spez. Gew. 1,2; diese schwankt von 88 Proz. (in einem Falle nur 68 Proz.) bis 99,99 Proz. Durchschnitt 98,04 Proz.

2. Pyrit oder Schwefelkies.

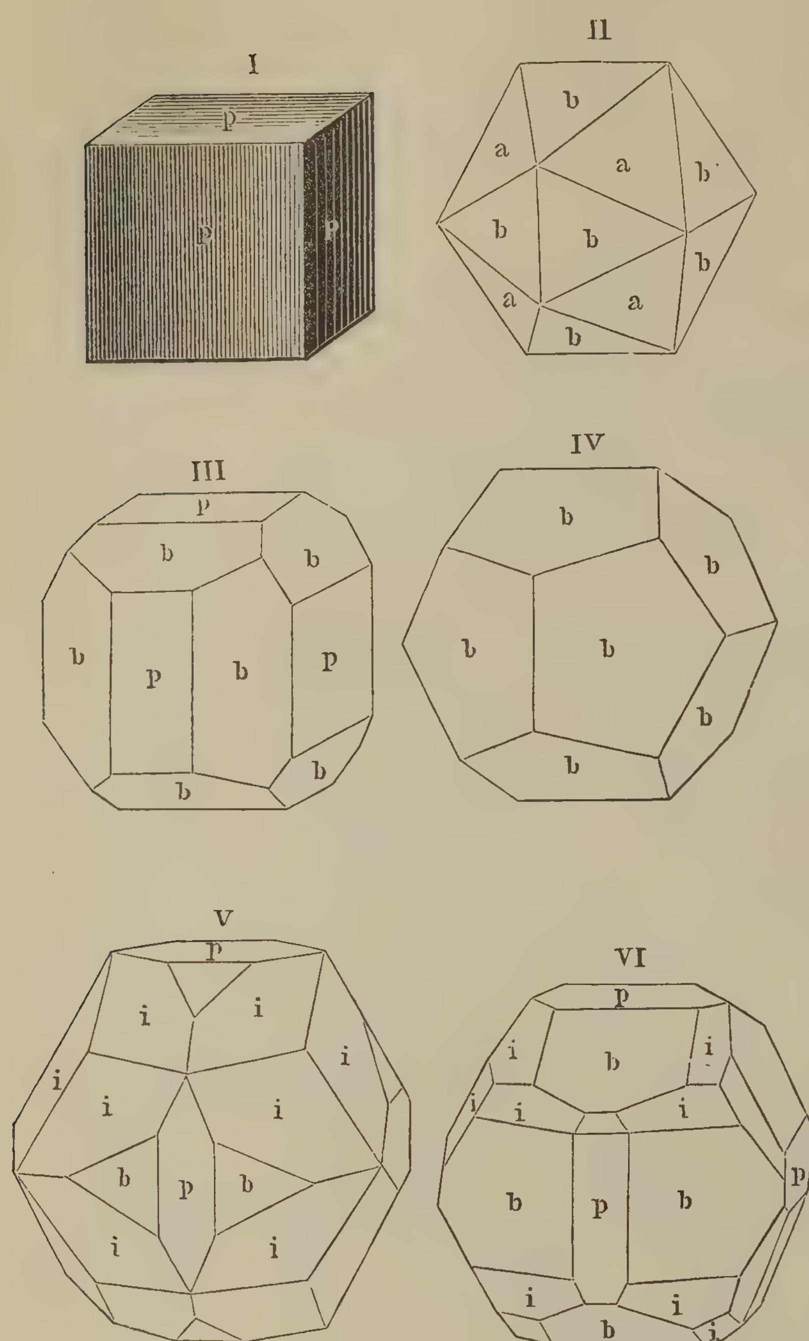
Was man im technischen Sinne als Schwefelkies, Kies oder Pyrit bezeichnet, ist sehr selten reines Doppeltschwefeleisen (FeS_2), vielmehr entweder ein Gemenge desselben mit Gangart, oder noch häufiger zugleich mit ein wenig von anderen Schwefelmetallen. Das Doppeltschwefeleisen selbst kann vorhanden sein als eigentlicher Schwefelkies oder als Binarkies. Der Schwefelkies (Eisenkies, eigentlicher Pyrit) kristallisiert im regulären System, und zwar parallelflächig hemiedrisch; die Hemiedrie zeigt sich selbst auf den Würfelflächen durch verschiedene Streifung (vergl. Fig. 3, a. f. S.). Außer dem Würfel I findet man häufig das Oktaeder *a*, oft modifiziert durch die Flächen des Pentagonaldodekaeders *b* und dadurch, wenn beide Flächen gleichmäßig ausgebildet sind, das Ikosaeder (II) gebend. Das Pentagonaldodekaeder (Fig. IV) *b* ist sehr häufig; ebenso die kombinierten Formen (Fig. III, V, VI); auch kommen Zwillingskristalle vor. Die Kristalle sind oft sehr deutlich ausgebildet, aber bei den im großen angewendeten Pyriten meistens ganz undeutlich (derb). Die Farbe des reinen Pyrits ist speisgelb, und von der des Kupferkieses leicht zu unterscheiden; der derbe Kies des Handels zeigt oft andere, selbst schiefergraue Farbe; Strich (Pulver) bräunlichschwarz. Seine Spaltbarkeit nach den Hexaederflächen ist nicht sehr ausgebildet; die Bruchflächen sind muschelig oder uneben. Härte 6 bis $6^1/_2$, spez. Gew. 4,83 bis 5,2. Reines FeS_2 enthält in 100 Tln. 46,67 Eisen und 53,33 Schwefel.

Nach Mène enthalten die Pyrite von vulkanischen Formationen kein Wasser, dagegen diejenigen von sedimentären Formationen sowohl Wasser als eingemengten Ton. Die ersteren seien die gelben oktaedrischen Pyrite, welche an der Luft nicht verwittern; dagegen kommen aus den sedimentären Formationen die weißen, kubischen Pyrite, welche sich sehr leicht zu Eisensulfat verändern (Compt. rend. 29. April 1867; Monit. Scient. 1867, p. 422).

Der Binarkies (Strahlkies, Wasserkies, Markasit) kristallisiert im ein- und einachsigen Systeme. Rhombische Prismen $M = 106^0\,2'$, mit Längsflächen $l = 100^0$ und r, und der Gradendfläche P, zu welcher r unter $158^0\,20'$ geneigt ist. Häufig in Zwillingskristallen, teilweise nach einer Fläche M zusammengewachsen und dann Speerkies genannt; auch Drillinge, Vierlinge (Fig. 4, a. f. S.). Fünflinge u. s. w. in kammförmigen Gruppen als Kammkies, in faserigen und dichten, knolligen, traubigen Varietäten u. s. w. als Strahlkies und Leberkies.

Spaltbarkeit undeutlich. Bruch uneben. Härte 6,0 bis 6,5. Spez. Gew. 4,65 bis 4,88. Farbe graulichspeisgelb bis grünlichgrau, heller als Schwefelkies. Strich dunkelgrünlichgrau. Der Binarkies findet sich namentlich sehr häufig in bituminösen Schiefern und in Steinkohlen und verwittert noch rascher als der Pyrit unter Bildung von Eisenvitriol und basischem Ferrisulfat.

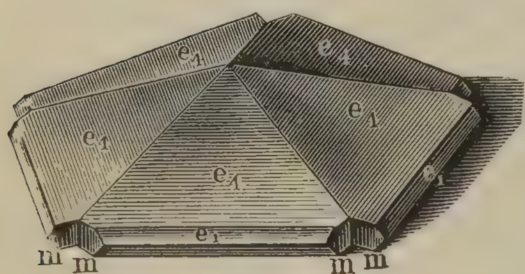
Fig. 3.



Über die Verschiedenheit im Verhalten von Pyrit und Markasit sind Untersuchungen veröffentlicht worden von A. R. Brown (Chem. News **71**, 132 ff.) und Stokes (Geol. Survey U. S. Bullet. No. 186, von 1901).

Dem Fe S_2 beigemengt ist in Handelserzen oft Magnetkies oder Pyrrhotit (rhomboedrischer Eisenkies) von der Formel Fe_7 S_8, mit 60,5 Eisen und 39,5 Schwefel; meist derb, Farbe zwischen Speisgelb und Kupferrot; Härte 3,5 bis 4,5. Spez. Gew. 4,4 bis 4,7. Magnetkies kommt auch für sich in großen Lagern und Gängen vor, hat aber bisher keine technische Verwendung gefunden.

Fig. 4.



Der Kupferkies, welcher dem Eisenkiese häufig beigemengt ist, zeichnet sich vor ihm durch seine messinggelbe, oft goldgelbe Farbe aus, welche diejenige des Eisenkieses bei größerer Beimengung entsprechend modifiziert. Er kristallisiert geneigtflächig hemiedrisch zwei- und einachsig; jedoch kommt er in den uns interessierenden Erzen immer nur als undeutlich kristallinische, derbe Einmengung vor. Seine Härte ist 3,5 bis 4,0, sein spez. Gew. 4,1 bis bis 4,3. Nach der Formel Fe Cu S_2 enthält der reine Kupferkies 30,53 Eisen, 34,58 Kupfer und 34,88 Schwefel, doch sind in den zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Erzen selten mehr als 4 Proz. Kupfer enthalten.

Die erste Anwendung der Pyrite zur Schwefelsäurefabrikation wird gewöhnlich einem Mr. Hill aus Deptford zugeschrieben, welcher schon 1818 ein Patent dafür in England nahm. In Frankreich scheint Clément-Desormes die ersten Vorschläge und Experimente in dieser Richtung gemacht zu haben; seine Versuche schlugen jedoch fehl, weil er glaubte, die Brennbarkeit des Pyrits durch Zusatz von Kohle erhöhen zu müssen; dies ist erstens unnötig bei richtiger Konstruktion der Öfen und zweitens ist die dabei in die Kammern gehende Kohlensäure dem Prozesse sehr schädlich. Eine große Schwierigkeit bezog sich namentlich auf das Anzünden der Pyrite. Solange man versuchte, dieses in der bei anderen Feuerungs- und Röstungsprozessen üblichen Weise von unten her zu tun, konnte man nicht zum Ziele kommen; nach mündlichen Mitteilungen von Herrn B. Todd (englischem Regierungsinspektor der Sodafabriken) habe ein Arbeiter seines Vaters in Cornwall um 1830 zufällig das Anzünden von oben aufgefunden, wie es noch jetzt allgemein ausgeübt wird. Indessen wird allgemein das Hauptverdienst bei der Einführung des Pyrits den Herren Perret & Sohn in Chessy zugeschrieben, welche darauf schon durch die Notwendigkeit geführt wurden, einen auf seinen Kupfergehalt zu verarbeitenden Pyrit vorher zu entschwefeln und die dabei sich entwickelnden Gase zu kondensieren; an eine Verdrängung des sizilianischen Schwefels wurde dabei noch gar nicht gedacht. Die beiden Perret erforschten mit größter Sorgfalt alle für die angemessene Verbrennung des Minerales nötigen Bedingungen, und ihnen gebührt die Ehre, die sich der Lösung dieser Aufgabe entgegenstellenden Schwierigkeiten überwunden und den Prozeß zu einem technisch brauchbaren gemacht zu haben. Schon 1833 hatten sie Eisenkies mit Erfolg verbrannt, und in einem vom 20. November 1835 datierten Patente beschrieben sie ihr Verfahren, zu welchem Olivier, der mit ihnen associiert war, den ersten Anstoß gegeben haben soll. Im Jahre 1837 finden wir Schwefelkies zu Lukawetz in Böhmen von Wehrle und Braun zur Erzeugung von schwefliger Säure benutzt (Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., III, I, S. 545); schon 1833, also gleichzeitig mit Perret, war die Methode von J. Brem in Österreich eingeführt worden (Bauer a. a. O., S. 6).

Diese Versuche, die Schwefelsäure aus Pyrit darzustellen, hatten jedoch nur lokales Interesse, und man würde wohl noch lange nicht daran gedacht haben, sich des sizilianischen Schwefels entschlagen zu wollen, wenn nicht, sehr zur Unzeit, die neapolitanische Regierung im Jahre 1838 sich hätte verleiten lassen, dem Marseiller Hause Taix & Comp. ein Monopol für die Ausfuhr von sizilianischem Schwefel zu verleihen. Habgierigerweise erhöhte diese Firma sofort den Preis des Schwefels von 100 Mark auf 280 Mark und würde damit der eben im Aufblühen begriffenen Industrie der künstlichen Soda den Todesstoß versetzt haben, wenn man in der Welt keine andere Quelle für den Schwefel besäße, und wenn eine solche unnatürliche Maßregel sich überhaupt hätte durchführen lassen. Aber der Versuch dazu kam eben zu spät, nachdem gerade Perret & Sohn bewiesen hatten, daß man den in den meisten Kulturländern vorkommenden Pyrit ohne Schwierigkeit zur Schwefelsäurefabrikation benutzen könne. Die Folge davon war ganz das, was man voraussehen konnte.

Nachdem einmal die Entdeckung einer neuen Schwefelquelle zur Notwendigkeit geworden war, wurden binnen einem Jahre nach Eintritt der Preiserhöhung des sizilianischen Schwefels in England fünfzehn Patente für Verwendung von Pyrit zur Erzeugung von schwefliger Säure, und eine noch größere Anzahl für Darstellung von Schwefel aus Pyrit, Gips u. s. w. genommen.

In England wäre, nach J. S. Muspratt (dessen Chemistry II, p. 1023), Dr. Thomas Thomson derjenige gewesen, welcher in dieser Krisis in England zuerst die Aufmerksamkeit auf den Pyrit lenkte; doch ist es nicht anzunehmen, daß nicht viele andere damals gleichzeitig darauf gekommen seien. Erwiesen ist es, daß Thomas Farmer in London der erste in England gewesen ist, welcher 1839 in erheblicherem Maßstabe den Pyrit zur wirklichen Schwefelsäurefabrikation verwendet hat (Hofmann, Report by the Juries on the Exhibition of 1862, Class II, Section A, p. 12). 1839 und 1840 wurden in der Musprattschen Fabrik größere Mengen von irländischem und Waliser Pyrit verbraucht und die kupferigen Rückstände zu St. Helens verarbeitet.

In Deutschland scheint es zuerst die Okerhütte am Rammelsberge bei Goslar gewesen zu sein, welche die dortigen Kiese in der Weise abröstete, daß die gebildete schweflige Säure in Bleikammern in Schwefelsäure übergeführt wurde, und andere Hütten (z. B. die Freiberger) folgten ihrem Beispiele. Dabei war nicht allein der Umstand maßgebend, daß die Schwefelsäure mit geringen Kosten als Nebenprodukt aus der sonst geradezu verlorenen schwefligen Säure gewonnen werden konnte, sondern daß letztere als „Hüttenrauch“ die Vegetation in weitem Umkreise um die Hütten herum zerstörte, und man sich genötigt sah, Mittel zu ihrer Beseitigung zu ergreifen, selbst wenn man dabei keinen Gewinn hätte erzielen können.

Das sizilianische Schwefelmonopol dauerte freilich nicht lange; diplomatischer Druck von Seiten Englands führte bald zu seiner Abschaffung, und nach Erniedrigung der Schwefelpreise kehrte die Mehrzahl der Fabriken zunächst zur Verbrennung von Rohschwefel zurück. Aber das Eis war einmal gebrochen; man hatte sich überzeugt, daß man sich von dem sizilianischen Schwefel emanzipieren könne; die Besitzer von Pyritgruben ließen es sich angelegen sein, die Verwertung des Pyrites durch billige Preise zu befördern, und so wurde im Laufe der folgenden zwei Dezennien allmählich, aber stetig, der Schwefel aus seiner Rolle in der Schwefelsäurefabrikation immer mehr verdrängt, in dem Maße, als auf der Seite der Rohschwefel aus den oben berührten Ursachen (Traubenkrankheit u. s. w.) teurer wurde, und als mehr und mehr Pyritquellen eröffnet wurden. 1852 wurde in Lancashire gar kein Schwefel, im Tynebezirk nur noch 7580 Tonnen Schwefel verbraucht. Um das Jahr 1860 oder wenig später hörte auch dies auf, und seitdem ist jedenfalls in England keine Soda mehr mit Rohschwefel fabriziert worden, wenn auch solcher, wie wir später sehen werden, in jenem Lande noch in beträchtlicher Menge für Darstellung von reiner Schwefelsäure verbraucht wird.

Ein entscheidendes Gewicht in die Wagschale zu Gunsten der Pyrite warf der Umstand, daß immer mehr kupferhaltige Pyrite in den Handel kamen, bei denen der Schwefel jedenfalls abgeröstet werden mußte, ehe sie auf ihren

Kupfergehalt verarbeitet werden konnten. Schon für Perret & Sohn war dies der Ansporn für ihre Bemühungen gewesen; aber in viel kolossalerem Maßstabe ist dies durch die Eröffnung der Kupferkiesgruben in Südspanien (1859), Portugal und Norwegen geschehen. In England sind die eigentlichen Schwefelkiese (FeS_2) fast ganz verdrängt worden und haben ihren Platz den kupferhaltigen Pyriten einräumen müssen; weniger ist dieses bis auf die letzten Jahrzehnte in Frankreich und Deutschland der Fall gewesen, wo man ausreichende einheimische Quellen von gutem, reichhaltigem Pyrit hat, der in England nur spärlich vorkommt; aber auch in jenen Ländern werden, besonders seit der Einführung spanischer Kiese (1877), immer mehr kupferhaltige Pyrite verwendet. Pyrite verschiedener Art hatten schon im Jahre 1867 den Schwefel in Frankreich so gut wie vollständig als Material der Schwefelsäuregewinnung aus den großen Industriezentren verdrängt (Rapport du Jury International, Expos. Univ. de 1867, tome VII, p. 19). In Deutschland ist das Verhältnis etwas später, aber ebenso vollkommen eingetreten, und die Rückkehr zu sizilianischem Schwefel, über welche Hasenclever (in Hofmanns Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, S. 155) von einigen Fabriken in Hannover, Hamburg und Stettin, als Folge der hohen Kiespreise während der fieberhaften Jahre von 1871 bis 1873, berichtet, ist nur vorübergehend gewesen und mit dem Sinken der Preise des Pyrits sofort wieder verschwunden. (Zur Darstellung von Calciumbisulfit wird in Deutschland doch noch viel Rohschwefel verwendet, wie wir im 4. Kapitel sehen werden.)

Von der Verwendung des Schwefelkieses ausgehend ist man also zunächst zu kupferhaltigen Schwefelkiesen übergegangen, und es folgte dann die Anwendung von blendigen und glanzigen Kiesen; ferner von Hüttenprodukten, wie Kupferrohstein in Mansfeld und Swansea; gegenwärtig verarbeiten die Freiberger Hütten, was früher ganz unmöglich ausgesehen hätte, sogar arme Bleisteine von etwa 22 Proz. Schwefelgehalt (Bode, Beitr. z. Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation 1872, S. 1). Über die Verwendung anderer als eigentlicher Pyrite und von Zinkblende wird später Näheres mitgeteilt werden.

Die hauptsächlichsten Pyrit-Vorkommen sind folgende, wobei die kupferhaltigen mit den kupferfreien zugleich aufgeführt werden, weil ohnehin die Grenzen nicht scharf gezogen sind; manche Pyrite enthalten nämlich so wenig Kupfer (unter 1 Proz.), daß ihre Verwertung auf dasselbe untunlich erscheint, und diese gehen mit den ganz kupferfreien in einer Klasse hin.

Das bedeutendste deutsche Kieslager ist dasjenige von Meggen im Siegenschen (Westfalen), $^3/_4$ Stunden von der Station Altenhunden der Ruhr-Siegbahn, aufgefunden im Jahre 1852. Die Lagerstätte tritt in Begleitung von mächtigem Schwerspat in dem sogenannten „Kramenzel“ auf, ist dem Streichen nach auf 2000 Lachter Länge bekannt, und wechselt in der Mächtigkeit von $^3/_4$ bis 3 Lachter und darüber („Berggeist“ 1864, Nr. 79; Wagners Jahresb. f. 1865, S. 221). Nach derselben Quelle ist der Kies sogenannter „Graueisenkies“ und kommt nur ganz derb und frei von Arsen (?) vor.

Die oberhalb der Talsohle anstehende Erzmasse wird mindestens auf $4^1/_4$ Mill. Tons geschätzt; wie tief die Erze unterhalb der Talsohle nieder-

setzen, ist noch unbekannt (a. a. O.). Der äußeren Erscheinung nach ist dieses Erz nicht sehr bestechend; sein Ansehen ist grau und unscheinbar; aber es brennt sich sehr gut in den Kiesöfen und würde noch wertvoller sein, wenn nicht sein Zinkgehalt das Ausbrennen erschwerte (s. später).

Ältere Analysen fanden sich in der 2. Auflage dieses Buches, I, S. 25. Aus neuester Zeit stammen die folgenden, mir durch die Güte von Dr. R. Hasenclever übermittelten Analysen der Chemischen Fabrik Rhenania.

	a	b	Durchschnitt
Gangart	12,02	12,96	12,0
Schwefel	41,94	43,42	40,0 bis 43,0
Eisen	34,92	35,56	35,0
Zink	7,56	5,81	7,0
Blei	0,38	nicht best.	0,3 bis 0,5
Kalk	0,50	nicht best.	0,1 „ 0,5
Arsen	Spur	0,05	Spur „ 0,05
	97,32	97,80	

Obiger Durchschnitt entspricht 12,0 Gangart, 75,0 Pyrit (FeS_2) und 10,5 Blende (ZnS).

Jurisch (Schwefelsäurefabrikation S. 14 ff.) gibt eine größere Anzahl von Analysen von westfälischem Kies, von F. Quincke 1892 angestellt. Nach diesen schwankt der Schwefel von 41 bis 46,75 Proz., das Eisen von 29,55 bis 36,16 Proz., Zink von 8,2 bis 19,41 Proz. (ich schließe die 27,58 und 42,05 Proz. Zink haltenden, also schon wirkliche Blenden vorstellenden Muster aus); Blei von 0,3 bis 1,4 Proz., Arsen von 0,1 bis 0,2 Proz.; außerdem Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia, Mangan, Alkalien und kleine Mengen anderer Substanzen. Daselbst finden sich auch Analysen des Kieses von Bensberg (46,86 Proz. S), Aachen (46,0 Proz.), Rammelsberg (44,65 bis 48,4 Proz.), Freiberg (52,20 Proz.).

Schließlich eine vollständige Analyse vom 28. Januar 1898 des Erzes der Gruppe Philippine, vom Laboratorium Fresenius für die Gewerkschaft Sizilia angestellt (im bei 100° getrockneten Zustande).

	Proz.
Eisen	34,89
Zink	8,38
Mangan	0,155
Kobalt und Nickel	0,024
Blei	0,298
Tonerde	Spur
Kalk	1,41
Magnesia	0,75
Schwefel	44,55
Arsen	0,07
Kohlensäure	1,90
Phosphorsäure	Spur
Gangart	5,83
Sauerstoff, als Sulfat und Thiosulfat und mit Schwermetallen verbunden, und in kleinster Menge vorhandene Körper	1,743
	100,000

Kleinere Lager von Schwefelkies existieren in Deutschland an mehreren Orten in bauwürdiger Menge; z. B. bei Goslar, bei Schwelm in Westfalen, bei Merzdorf in Schlesien, an mehreren Orten am Rhein. Ihre Gesamtproduktion ist der Meggener gegenüber nicht sehr bedeutend. Der Kies vom Rammelsberg am Harz (in der devonischen Formation) soll nach Mène 48,4 Proz. Schwefel enthalten (wohl nur in ausgesuchten Stücken). Nach einer Analyse von Hilgenfeld enthält Rammelsberger Kupfererz, welches immer noch hierher gerechnet werden muß:

Kupfer	12,22
Blei	2,43
Eisen	39,10
Zink, Mangan, Nickel, Kobalt	1,23
Arsen	0,18
Antimon	0,16
Schwefel	44,65
Selen, Thallium, Indium, Wismut	Spuren
	99,97

Das Lager zu Schwelm in Westfalen, an der Grenze der mitteldevonischen Sandsteine und des Eifelkalksteins, hat 3 bis 10 m Mächtigkeit auf einer Fläche von 600 000 qm und ist von reichem Eisenstein bedeckt; der Kies selbst besteht zu zwei Dritteln aus mehlförmigen Massen mit eingemengten massigen, meist schön krystallisierten Stücken. Das Erz hält durchschnittlich 40 Proz. Schwefel; je nach dem Gehalt an Ton ist die Farbe schön gelb bis dunkelbraun. Der anhängende Ton wird durch Waschen entfernt. Nach einer Angabe wäre der reine Kies wegen Abwesenheit von Arsen von den Schwefelsäurefabriken sehr geschätzt (Dingl. polyt. Journ. **128**, 283). Nach Hjelt dagegen enthält er sogar mehr Arsen als der Meggener Kies.

Auf der Insel Wollin findet sich ein Schwefelkieslager in einer über 47 m mächtigen, zur Kreideformation gehörigen Mergelschicht [Kerl-Stohmann (3. Aufl.) **6**, 7].

Ein großer Nachteil des deutschen Kieses ist sein Zinkgehalt, der einen entsprechenden Rückhalt von Schwefel (als Sulfat) in den Abbränden verursacht. In Schlesien sind 14 Proz. Zink als das Maximum gestattet, bis zu dem der Schwefelgehalt noch voll bezahlt wird; darüber hinaus wird für jedes Prozent Zink 1 Proz. Schwefel abgezogen (Kosmann, Fischers Jahresber. 1886, S. 268).

Die Förderung von Schwefelkies in Deutschland von 1853 bis 1890 ist in der 2. Auflage dieses Werkes I, S. 27 und 813 ausgeführt; diejenige von 1891 bis 1899 von Hasenclever, Chem. Ind. 1899, S. 25. Die größte Förderung, im Jahre 1872, betrug 143 476 Tons; der Durchschnitt dieser Jahre etwa 130 000 Tons, wovon etwa 65 000 Tons für Sulfit-Cellulose verbraucht wird. Die Einfuhr von ausländischem, hauptsächlich spanischem Kies nach Deutschland ist seit 1891 von 238 643 Tons auf 357 017 Tons im Jahre 1897 gestiegen, ausschließlich für Schwefelsäurefabrikation.

Für die letzten Jahre betrug die Gewinnung von Schwefelkies, sowie dessen Einfuhr und Ausfuhr in Deutschland (in Tons):

	1897	1898	1899	1900
Gewinnung	133 302	136 849	144 602	—
Einfuhr	357 017	376 817	437 732	457 679
Ausfuhr	—	19 219	16 985	24 936

Österreich besitzt verschiedene Schwefelkieslager, von denen keines bisher von mehr als lokaler Bedeutung geworden ist. Bei Weißgrün in Böhmen wird (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Bergrat Woat) eine Art sehr leicht verwitternder Alaunschiefer für Schwefelsäurefabrikation verwendet, welchem man dort den Namen „Witherit" gegeben hat. Er enthält 18 bis 19 Proz. Schwefel in Form von mikrokristallinischem, das Schiefergestein auf den Bruchflächen zeisiggrün färbendem Schwefelkies, vermutlich zusammen mit Magnetkies; daneben noch 10 Proz. bituminöse Substanzen, deren Verbrennungswärme die Abröstung begünstigt. Außer Gängen oder Flözen dieses „Witherits" kommen daneben, ebenfalls im obersten Gliede der Steinkohlenformation, Gänge eines nur 9 bis 12 Proz. Schwefel enthaltenden Schiefers vor, welchen man auf Eisenvitriol verarbeitet.

In Tirol kommt Pyrit mit 40,5 bis 41,3 Proz. S vor.

In Steiermark kommt nach Riedel (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. II, S. 567) im Sauntal eine ganze Reihe von äußerst reinen, sich verhältnismäßig leicht zersetzenden, kompakten Lagern von Pyrit im Tonporphyr vor, mit einem Schwefelgehalt von 48 bis 52 Proz. Es wird in den chemischen Fabriken zu Hrastnigg und in Böhmen verwendet.

In Ungarn finden sich bedeutende Lager zu Schemnitz und Schmölnitz. Der erstere enthält durchschnittlich 47 bis 48 Proz. S, 39 bis 40 Proz. Fe, 0,58 Proz. Cu, 1,5 bis 2 Proz. Zn, ein wenig Blei, Silber (81 g pro Tons) und Gold (22 g pro Tons). Der von Schmölnitz hält 44 bis 48 Proz. S, 0,4 bis 0,6 Proz. Cu, 2 bis 3 Proz. Zn. Jurisch (aus dessen Werk, S. 18, diese Angaben entlehnt sind) gibt eine Analyse dieses Kieses mit 48,89 Proz. S, 0,32 Proz. Cu, 0,14 Proz. As. Es werden jährlich 70 000 bis 80 000 Tons gewonnen. Der Kies brennt gut aus, ist aber ein wenig explosiv.

In der Schweiz kommt ein Pyrit im Kanton Wallis vor, welcher bis jetzt technische Benutzung noch nicht gefunden zu haben scheint. Seine Zusammensetzung ist nach einer in des Verfassers Laboratorium gemachten Analyse:

Schwefel . . .	50,46	(davon 0,05 als Bleisulfat in dem unlöslichen Rückstande bei der Analyse)
Eisen	44,55	
Blei	0,37	
Kalk	1,13	
Magnesia . . .	0,11	
Kohlensäure . .	1,01	
Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde . .	1,70	(unlöslich)
Wasser	0,40	
	99,73	

Diese Analyse gilt jedoch nur von dem zur Analyse eingesendeten Muster; im Durchschnitt soll der Schwefelgehalt dieses Kieses nicht über 35 Proz. steigen, und er wird nicht einmal von den schweizerischen Fabriken verwendet, obwohl diese ihren Bedarf aus Frankreich importieren müssen.

Großbritannien hat mehrere Vorkommen von Pyrit, keines jedoch von erheblicher Bedeutung. In Cornwall und Devonshire finden sich Pyrite von folgender Zusammensetzung:

	Pattinson	Clapham (8 Analysen)
Schwefel	27,00	24,013—34,880
Eisen	22,69	27,076—60,676
Kupfer	2,00	0,400— 4,600
Blei	Spur	0— 7,446
Zink	1,23	0— 9,086
Kalk	0,22	—
Gips	—	0— 0,596
Kohlensaurer Kalk	—	0— 3,579
Magnesia	0,12	—
Arsen	0,32	0— 1,160
Unlösliches (Kieselsäure)	45,06	2,00 —38,676
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,13	—
Wasser	0,64	—
	99,95	—

Der Pyrit von Cleveland im Norden von Yorkshire wird nur in einer lokalen Fabrik gebraucht; im Jahre 1874 wurden 500 Tons davon produziert.

Zusammensetzung:

Eisenbisulfuret (entsprechend Schwefel 27,8)	52,12	(nach Pattinson)
Eisenoxydul	11,92	„
Tonerde	8,10	„
Kalk	0,27	„
Magnesia	1,00	„
Kohlensäure	2,40	„
Unlöslich in Säure	11,12	
Wasser	12,86	„
	99,79	

In Irland finden sich ausgedehnte Lager von Pyrit, namentlich in der Grafschaft Wicklow, und bis ungefähr zum Jahre 1862 bildete dieses irische Erz einen sehr bedeutenden Teil des in England konsumierten Pyrites. Noch

1860 wurden 40 000 Tons davon nach dem Tyne importiert, welches Quantum aber 1863 schon auf 4000 Tons gesunken war, und die Einfuhr von Pyrit aus Irland hat dort längst gänzlich aufgehört. Dasselbe ist auch im Distrikt von Lancashire der Fall gewesen, und nur in Irland selbst brauchen noch einige Fabriken diesen Kies. Er wird in Wicklow in Lagern von 6 bis 50 Fuß Dicke gefunden, welche konform dem Liegenden von kieseligem Tonschiefer aufliegen. Die Lager gehen bis in eine Teufe von 80 bis 100 Lachtern hinab. Die Hauptmasse des Erzes hat nur 30 bis 35 Proz. Schwefel; nur eine beschränkte Quantität von reicherem Schwefelgehalte (Analysen a, b, c) ist im Tale von Ovoca gefunden worden. Das irische Erz ist zu hart und schieferähnlich und brennt sich nicht gut; es verlangt große Hitze und somit tiefe Kilns. Der irische Kies ist fast immer kupferhaltig, aber selten so weit, daß es die Extraktion des Kupfers lohnte, wonach man die folgenden Analysen beurteilen muß. Die früher viel bedeutendere Produktion war 1874 auf 18 272 Tons gesunken.

	Pattinson	Clapham			
	a	b	c	d	e
Schwefel	44,20	40,410	42,128	35,975	34,676
Eisen	40,52	32,222	35,000	34,650	42,400
Kupfer	0,90	4,133	2,400	2,400	1,333
Blei	1,50	2,963	1,600	1,080	1,593
Zink	3,51	—	—	—	—
Arsen	0,33	—	0,602	0,400	0,183
Kalk	0,24	—	—	—	—
Unlösliches	8,80	17,676	18,676	22,500	20,000
Wasser	0,09	—	—	—	—
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,25	—	—	—	—
	100,34	97,404	100,406	99,005	100,185

In Wales (in der Cae Coch-Grube) wird nach Drinkwater (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 533) vollständig arsenfreier Pyrit gefunden, mit 48,3 Proz. Schwefel, aus dem sehr reine Schwefelsäure dargestellt wird.

Es werden auch in England hier und da aus den Steinkohlen ausgelesene Kiese (coal brasses) benutzt, namentlich beim Aufzünden von Öfen, oder um deren Temperatur, wenn sie zufällig zu sehr gesunken ist, wieder zu heben. Wenn ganz frei von anhängender Kohle, sind sie sehr rein (nach R. D. Thomson bei Richardson und Watts a. a. O., S. 15, 53,35 Schwefel, 45,07 Eisen, 0,70 Mangan, 0,80 Kieselsäure), aber so kommen sie eben faktisch nicht in Verwendung und sind im allgemeinen wegen der Kohlensäurebildung nicht zu empfehlen. Im Jahre 1874 wurden in England davon etwa 10 000 Tons gewonnen, aber wohl großenteils auf Eisenvitriol und Engelrot verarbeitet. In der Schwefelsäurefabrikation empfehlen sie sich nur zum ersten

Anzünden von Pyritöfen, oder allenfalls zur Behebung von Störungen derselben bei sehr gesunkener Hitze. In England werden sie übrigens (mit durchschnittlich 44 Proz. S) auch in gewöhnlichen Kiesöfen gebrannt und sollen bei passender Vorsicht ganz klare Gloversäure geben.

Die Einfuhr von Schwefelkies nach Großbritannien in den Jahren 1862 bis 1887 ist in der 2. Aufl. dieses Werkes I, S. 30 aufgeführt. Hier sei die Einfuhr von Schwefelkies (kupferhaltigem und anderem) seit 1888 angegeben (in metrischen Tons zu 1000 kg).

Jahr	Schwefelkies	Jahr	Schwefelkies
1888 . . .	629 056	1895 . . .	591 782
1889 . . .	654 872	1896 . . .	598 480
1890 . . .	667 625	1897 . . .	633 544
1891 . . .	662 297	1898 . . .	665 544
1892 . . .	614 238	1899 . . .	712 393
1893 . . .	622 634	1900 . . .	752 605
1894 . . .	625 968		

Die Eigenproduktion in Großbritannien betrug in den Jahren

1895	9 193	Tons	Schwefelkies
1896	10 177	"	"
1897	10 752	"	"
1898	12 302	"	"
1899	12 426	"	"
1900	12 484	"	"

Belgien besitzt einen Pyrit, der sich durch große Mürbheit und Zerreiblichkeit auszeichnet. Analysen:

	a	b	c	d	e	f
Schwefel	42,80	35,50	46,20	45,01	50,00	45,60
Eisen	36,70	38,60	40,50	39,68	43,61	38,52
Eisenoxyd	7,23	4,24	2,20	—	—	—
Sauerstoff als Eisenoxyd .	—	—	—	0,32	0,18	6,00
Blei	0,92	0,65	0,31	0,37	—	—
Zink	0,40	5,26	0,22	1,80	1,75	—
Arsen	0,20	0,31	0,41	Spur	Spur	Spur
Thallium	—	—	—	Spur	—	—
Tonerde	Spur	—	—	—	—	—
Kieselsäure	8,86	14,90	9,10	12,23	2 85	9,00
Kohlensäure	—	—	—	—	0,73	—
Calciumkarbonat	0,84	Spur	—	—	—	0,11
Kalk	—	—	—	0,25	0,92	—
Wasser	1,46	0,56	0,42	0,25	0,10	0,36
	99,41	100,02	99,46	99,91	100,14	99,59

(a, b und c nach Clapham in Richardson und Watts Chemical Technology, vol. I, part III, p. 14; d Pyrit von Rodieux bei Spa; e von Santons Grube an der Maas, beide nach Pattinson a. a. O.; f nach Mac Culloch, Chem. News 27, 125.)

Der belgische Pyrit wird in der Regel nur als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Blei- und Zinkerzen in den Provinzen Lüttich und Namur gewonnen; er erscheint derb, kristallinisch, oder in knolligen Stücken mit konzentrisch strahliger Struktur. Seine Qualität ist ungleichförmig; er wird meist nur im Lande und in Nordfrankreich angewendet; der Export nach England scheint aufgehört zu haben.

Die Förderung von Pyrit in Belgien betrug:

Jahr	Tons	Jahr	Tons
1840 . . .	500	1875 . . .	30 747
1850 . . .	4 084	1879 . . .	15 577
1860 . . .	42 513	1880 . . .	7 913
1865 . . .	31 818	1881 . . .	2 965
1870 . . .	28 665	1882 . . .	2 555

Seit jener Zeit ist die Förderung sehr unbedeutend gewesen.

In Frankreich sind die wichtigsten Lager dasjenige der Rhone (zu Chessy und Saint-Bel) und des Südens (Gard und Ardèche). Die Rhonelager finden sich auf beiden Ufern der Brevenne, eines Nebenflusses der Saône, auf einer Breite von 6 oder 7 km. Das Lager auf dem linken Ufer ist das von Chessy, etwa 9 km lang und mehrere Meter dick. Dieser Pyrit ist hellgelb, sehr kristallinisch und mürbe. Bei der ersten Förderung enthielt er 4 bis 5 Proz. Kupfer, aber die kupferhaltige Ader ist erschöpft und die Förderung von nicht kupferigem Erz auf dieser Seite ist fast ganz eingestellt. Auf der rechten Seite findet sich das Lager von Saint-Bel oder Sourcieux. Der nördliche Teil liefert ein festeres Erz als das von Chessy, meist frei von Kupfer, doch gibt es auch eine Ader mit 4 bis 5 Proz. Kupfer. Die Gangart ist meist Schwerspat. Viel wichtiger ist der südliche Teil, die „Masse de Vibost". Das Erz ist hier sehr reich an Schwefel, grün mit gelbem Reflex und sehr mürbe, so daß fast ebenso viel Grubenklein wie Stücke fallen; die Gangart ist fast ganz kieselig. Die Lager in Südfrankreich sind zahlreicher, aber viel weniger wichtig. Das bedeutendste ist das von Saint-Julien-de-Valgualgnes im Departement du Gard; eine andere Grube ist bei Soyons, in der Ardèche. Die anderen französischen Vorkommen sind unwichtig. Eine ausführliche Beschreibung der französischen Pyritgruben ist von Girard und Morin gegeben worden (Compt. rend. 1875, 81, 190); daher rühren auch die folgenden Analysen, welche zuverlässiger als die in der 1. Aufl. d. Bandes, S. 81 nach Mène (Monit. Scient. 1867, p. 410) gegebenen zu sein scheinen.

	Chessy		Saint-Bel				Masse de Bibost	
	Stücke	Kleines	kupferfrei	kupferig	55 m von der Oberfläche I	II	50 m von der Oberfläche	115 m von der Oberfläche
Schwefel . .	47,34	48,57	46,2	37,89	47,1	47,98	53,89	52,49
Eisen	41,72	43,20	39,07	29,92	40,5	41,11	46,46	46,43
Kupfer . . .	0,05	Spur	—	4,61	—	—	—	—
Zink	—	—	—	6,36	—	—	—	—
Arsen . . .	0,02	Spur	0,05	0,06	Spur	Spur	leichte Spur	leichte Spur
Gangart . .	10,79	4,71	13,92	21,25	12,4	10,78	0,37	0,90
Feuchtigkeit .	0,08	3,52	0,17	0,09	—	0,20	0,04	0,04

	Saint-Julien				Soyons
	Ausgehend (ausgesucht)	32 m unter Tage	50 m unter Tage	87 m	
Schwefel	49,11	44,13	42,87	41,13	43,94—49,68
Eisen	43,24	38,24	37,94	36,85	39,15—43,04
Arsen	0,11	0,05	0,10	0,08	0,16— 0,39
$CaCO_3$	2,55	5,52	2,86	9,69	—
$MgCO_3$	Spur	Spur	Spur	0,08	—
$CaSO_4$	—	—	—	—	0 — 1,67
CaF_2	1,09	Spur	Spur	Spur	Spur— 0,63
Unlösliches	2,48	10,20	13,19	11,23	4,15—11,76
Überschuß von Sauerstoff	—	—	1,40	0,38	0 — 1,02
Feuchtigkeit	1,33	1,74	1,59	0,57	0,86— 4,58

Mithin enthält der Pyrit von der Rhône oder von Saint-Bel durchschnittlich 46 bis 48 Proz. Schwefel, mit 10 bis 12 Proz. Gangart von Ton, Sand und Schwerspat. Im südlichen Teile des Distriktes von Saint-Bel erhebt sich der Schwefelgehalt auf 50 bis 53 Proz.; die Gangart ist gering und frei von Baryt. Arsen ist nicht in bestimmbaren Mengen vorhanden. Im Distrikt von Saint-Julien (le Gard) findet sich der Pyrit nicht im Tonschiefer, wie zu Saint-Bel, sondern im Lias oder Trias; der Schwefel variiert von 40 bis 45 Proz.; die Gangart ist kalkig und macht zwischen 3 und 6 Proz. aus. Arsen ist bis zu 0,1 Proz. vorhanden; auch zuweilen Flußspat in bestimmbaren Mengen. Der Pyrit von Ardèche hält von 45 bis 50 Proz. Schwefel; die Gangart ist tonig, frei von Kalk; Arsen kommt bis zu 0,3 Proz. vor. Fluorcalcium kommt in manchen Fällen in schädlicher Menge vor; der sich daraus entwickelnde Fluorwasserstoff zerstörte in einem Falle die gläsernen Apparate zur Verteilung der Salpetersäure und die letztere gelangte dadurch auf den Kammerboden und griff denselben an.

Im Jahre 1874 wurden in Frankreich überhaupt 178 400 Tons Pyrit

im Werte von 4 800 000 Mark verbraucht. Davon lieferten die Lager von Saint-Bel, welche zwei Drittel der französischen Fabriken versorgen, 120 000 Tons, die von Saint-Julien im Dep. Gard 24 600 Tons, die von Le Soulier (Dep. Gard) 6000, die von Soyons (Dep. Ardèche) 900 Tons; aus Belgien, Norwegen und Spanien wurden 18 000 Tons eingeführt. Die französischen Vorräte sollen noch auf 100 Jahre langen.

Nach Scheurer-Kestner (in Würtz' Dictionnaire de Chimie, tome II, p. 138) enthält der Pyrit von Chessy und Saint-Bel 45 bis 48 Proz. Schwefel mit sehr wenig Arsen und Selen; derjenige von Chessy auch 1 bis 2 Proz. Kupfer und Zink; das Kupfer wird aus den Rückständen zu Gute gemacht, wenigstens in der Fabrik von Chessy selbst, indem man das geröstete Mineral in großen Haufen liegen läßt und mit Wasser besprengt; die ablaufende Flüssigkeit enthält Kupfer- und Zinksulfat, und das Kupfer wird durch Zementation aus ihr gewonnen. Fast alle chemischen Fabriken in Frankreich (auch die im Elsaß und in der Schweiz) beziehen ihr Erz aus diesen beiden Gruben; nur diejenigen von Gard und Marseille beziehen es von Alais, wo der Kies 38 bis 42 Proz. Schwefel enthält; einige wenige nordfranzösische Fabriken verwenden belgischen Kies, einige im Süden spanischen Kies.

	1886	1887	1890	1891
Frankreich führte an Schwefelkies ein	22 172	24 321	39 552	45 457
und führte aus	23 518	19 615	15 907	12 120

Die Eigenproduktion Frankreichs betrug (Tons):

1891 . . .	243 030	1896 . . .	295 325
1892 . . .	226 304	1897 . . .	298 571
1893 . . .	227 288	1898 . . .	306 002
1894 . . .	278 452	1899 . . .	313 087
1895 . . .	248 934		

Italien. Pyrite aus der Provinz Bergamo zeigen nach Wagners Jahresber. 1879, S. 272:

	Bruch Redolta	Bruch Passevra	Grube S. Giuseppe	Grube Vallantica
Eisen	36,29	41,72	48,35	36,79
Kupfer	Spur	Spur	0,07	1,69
Zink	Spur	—	0,18	—
Blei	—	—	—	Spur
Silber	—	—	—	0,014
Schwefel	39,32	44,36	30,97	41,56
Arsen	0,53	0,14	—	0,18
Tonerde	2,37	1,28	1,86	1,25
Kalk	5,89	0,88	1,70	0,37
Magnesia	0,66	0,39	0,14	0,10
Kieselsäure	7,16	9,68	10,45	16,40
CO_2, O und H_2O . . (als Differenz)	7,78	1,55	6,28	1,646
	100,00	100,00	100,00	100,00

Im Val d'Aosta befinden sich mehrere Gruben, von denen einige stark arsenhaltigen Kies führen. Diejenigen von Brosso bei Ivrea, der Firma Sclopis e Cia. gehörig, welche zur Zeit 20000 Tons im Jahre liefern, enthalten sehr wenig Arsen. Eine Sorte davon enthält 48 bis 49 Proz. S und 0,2 Proz. As, die andere fast 50 Proz. S und Spuren von As. Es ist zu explosiv, um in Form von Stücken gebrannt zu werden, aber sehr gut in Form von Schliech. Eine andere Grube befindet sich zu Pré Saint-Didier in demselben Tale. Der Kies von Aosta muß wegen seines hohen Arsengehaltes unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gebrannt werden; die Abbrände werden auf Kupfer, Gold und Silber verarbeitet.

Größere Lager von Schwefelkies befinden sich zu Agordo (Cadore), bei Sestri Levante und sehr guter in Sizilien. Nach Candiani (Chem. Ind. 1895, S. 135) brennen sämtliche 24 Schwefelsäurefabriken Italiens Schwefelkies, der zum Teil aus Spanien kommt, keine einzige Schwefel.

Italien produziert an Pyriten:

1897	57 383 Tons
1898	66 120 „
1899	75 308 „

Schwedischer Pyrit von Fahlun, variiert von 43 bis 48 Proz. Schwefel. Er ist nur in sehr beschränkten Quantitäten nach England und Deutschland importiert worden. Das Erz wird beim Gewinnen von Kupfererzen nebenbei erhalten und soll in enormen Mengen vorhanden sein; jedoch infolge der Transportschwierigkeiten lohnt sein Export nicht. Es soll sich übrigens gut brennen.

Analysen von schwedischem Pyrit.

	Pattinson		Browell und Marreco
Schwefel	43,70		38,05
Eisen	39,01		42,80
Kupfer	0,60		1,50
Blei	0,12		—
Zink	2,57		—
Kalk	0,85		—
Magnesia	0,69		—
Arsen	Spur		—
Unlösliches	11,66		12,16
Sauerstoff als Fe_2O_3 . .	0,22		—
Wasser	0,20	Sauerstoff und Verlust	5,49
	99,62		100,00

In Norwegen finden sich sehr reiche Lager sowohl von kupferfreiem (armem) als von kupferhaltigem Pyrit. Von den vielen dort existierenden Gruben haben alle diejenigen eingehen müssen, welche ein Erz von 35, 38 und 40 Proz. Schwefel produzierten. Dagegen haben sich einige der reicheren,

selbst kupferarmen Erze dauernd im Verbrauch erhalten, weil sie sehr gutartig beim Brennen sind, sich leicht entzünden und die Hitze gut halten, nicht leicht schlacken u. s. w. Sie sind meist sehr hart und schwer zu zerkleinern.

Als Schwefelerz ist der norwegische Kies meist beliebter (ausgenommen die schwierigere Zerkleinerung) denn als Kupfererz; die Kupferhütten verhütten die Abbrände davon nicht sehr gern. Ein großes Vorkommen von Pyrit mit 45 Proz. S und 3 Proz. Cu zu Vigsnaes wurde von einer in Antwerpen domizilierten Gesellschaft ausgebeutet; ist aber jetzt erschöpft.

Analysen von norwegischem Pyrit.

	Pattinson		Mac Culloch	
	von Ytteroen	von Drontheim	I.	II.
Schwefel	44,50	50,60	46,15	38,17
Eisen	39,22	44,62	44,20	32,80
Kupfer	1,80	Spur	1,20	1,10
Zink	1,18	1,34	2,10	2,32
Blei	—	Spur	—	—
Kalk	2,10	Spur	—	—
Kohlensaurer Kalk	—	—	2,55	11,90
Magnesia	0,01	Spur	—	—
Kohlensaure Magnesia	—	—	—	1,08
Kohlensäure	1,65	—	—	—
Arsen	—	—	—	Spur
Unlösliches (kieselig)	9,08	3,15	3,20	12,20
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,45	—	—	—
Wasser	0,17	0,20	0,40	0,25
	100,16	99,91	99,80	99,82

Durch Herrn Dr. R. Hasenclever empfange ich folgende Mitteilung des Herrn Direktor Knudsen in Sulitjelma. Norwegen exportierte 1901 ungefähr 90 000 Tons Schwefelkies, nämlich aus

		Schwefelgehalt
Grube Sulitjelma bei Bodoe	35 000—36 000 Tons	45 Proz.
„ Killingdal	25 000 „	43—44 „
„ Röros bei Drontheim	15 000 „	desgl.
„ Boßmo in Ranen bei Drontheim	15 000 „	48—50 „

Weitaus die bedeutendste der Gruben ist die erstgenannte, die eine Ergiebigkeit für mehrere hundert Jahre verspricht. Der kupferreiche, schwefelärmere Kies wird an Ort und Stelle auf Rohkupfer verarbeitet, der kupferarme mit 45 Proz. S und sehr wenig Arsen haltende wird verschickt. In diesem Jahre soll 20 000 bis 25 000 Tons mehr produziert werden. Der Kies von

Killingdal und Röros ist ebenfalls kupferhaltig, der von Boßmo kupferfrei, mit Spuren von Arsen. Vorläufig wegen zu geringen Kupfergehaltes noch nicht ausgebeutet, aber bei späterer Erschließung durch Eisenbahn imstande 60 000 bis 90 000 Tons pro Jahr zu liefern, sind die Gruben Poldal, Vaarteigen und Nudal, mit Kiesen von 43 bis 44 Proz. S und höchstens 2,5 Proz. Cu.

Spanien und Portugal besitzen die größten bekannten Lagerstätten von Pyrit, welcher großenteils kupferhaltig ist und sich zugleich durch sein sehr gutartiges Verhalten beim Brennen auszeichnet, so daß man die Öfen dabei viel weniger tief als früher hat bauen können, und bedeutend weniger Arbeit damit hat. Das Lager, welches erst seit dem Jahre 1855 wieder ausgebeutet wird, ist schon den Römern und vor ihnen den Pöniziern und Karthagern bekannt gewesen, wovon sich vielfache Spuren vorgefunden haben. Es wurde aber bis zu jener Zeit nur an den Stellen ausgebeutet, wo es am kupferreichsten war. Sämtliche Lagerstätten (Schönichen, Dingl. Journ. **170**, 448, Wagners Jahresb. f. 1863, S. 195) liegen in einer Zone von 5 Leguas Breite, die sich parallel der Sierra Morena von der Westgrenze der Provinz Sevilla über das südlich von jenem gelegene Hügelland hin durch Portugal bis an das Atlantische Meer erstreckt und eine Längenausdehnung von ungefähr 30 Leguas besitzt. Es herrschen dort im allgemeinen Tonschiefer und kristallinische Schiefer, aber parallel mit dem granitischen Gebirgszuge der Sierra Morena haben Felsitporphyre und Quarzite die Schieferschichten auseinander gedrängt, und nur in der Nähe solcher Durchbrüche finden sich die Kieslagerstätten. Die Form der Lagerstätten ist sehr ähnlich der des Rammelsberger Erzstockes bei Goslar; es sind große linsenförmige Einlagerungen im metamorphischen Tonschiefer, die bei einer Mächtigkeit von 20 bis 36 Lachter eine Längenausdehnung von 170 bis 260 Lachter erreichen. Die ganze Lagerstätte ist angefüllt mit reinem Kies, ohne irgend welche für das Auge wahrnehmbare Gangmasse; an einigen Orten wird er schon 1 bis 2 Lachter unter der Erde unzersetzt und in sandigem Zustande angetroffen, so daß er durch Tagebau gewonnen werden kann. An anderen Orten reicht die Verwitterungszone 10 bis selbst 50 Lachter in das Erdinnere. Der Kupfergehalt variiert von $2^1/_2$ bis 40 Proz., jedoch sind Kiese von über 10 Proz. Kupfer nur in kleinen vertikalen Zonen innerhalb der großen Massen vorhanden; nur diese „schwarzen" Kiese wurden von den Phöniziern und Römern bergmännisch gewonnen. Die Menge des dort vorhandenen Pyrits ist fast unerschöpflich zu nennen und kann sicher den Bedarf der Menschheit an Kupfer sowohl wie an Schwefel für Jahrtausende decken.

Eigene Chausseen und später zum Teil Eisenbahnen sind angelegt worden, um die Kommunikation mit den Hafenplätzen Huelva, San Lucar de Guadiana und Pomaron zu erleichtern; doch wird noch viel Erz auf dem Rücken von Mauleseln eine Strecke weit transportiert.

Von den vielen Gesellschaften, die sich zur Ausbeutung des dortigen Vorkommens gebildet hatten, sind die meisten durch Fusion u. s. w. eingegangen und nur einige wenige zurückgeblieben, sämtlich in englischen und französischen

Händen. Von diesen ist eine kleinere die Buitron Pyrites Company, welche die Gruben von Buitron und Poderosa ausbeutet. Die Tharsis Sulphur and Copper Company besitzt viel umfangreichere Gruben, eine eigene Eisenbahn, eine Verschiffungswerft in Huelva und eine ganze Anzahl Fabriken in England und Schottland zur nassen Verhüttung der ihr wieder zurückgelieferten Kupferabbrände. Das Tharsis-Erz ist sehr gut, aber etwas weich und läßt viel Staub beim Zerkleinern. Die Grube von San Domingos liegt auf portugiesischem Gebiete; ihr Erz ist nach dem Hauptbesitzer als Masons Erz bekannt und als das beste unter allen geschätzt, so daß es immer einen Vorzugspreis behauptet. Die letzte, aber größte von allen Gesellschaften ist die Rio-Tinto-Gesellschaft, welche so große Mengen von Pyriten auf den englischen Markt geworfen hat, daß der Preis von 1875 auf 1876 um mehr als ein Drittel wich. Auch ihr Erz ist von ausgezeichneter Qualität. Die Gruben von Carpio und Lagunazo in der Provinz Huelva werden noch nicht für den Export ausgebeutet.

Die spanischen (und portugiesischen) Kiese halten nie unter 46 und bis 50 Proz. Schwefel; daneben gewöhnlich noch 3 bis $4^1/_2$ Proz. Kupfer, welches aber von der großen Mehrzahl der englischen Schwefelsäurefabrikanten nicht mit angekauft, sondern in Gestalt der Abbrände von den Pyritöfen dem Verkäufer in natura zurückgegeben wird. Der Wert des Kupfers (wenn es angekauft wird) wird noch immer nach dem sogenannten Cornish assay festgestellt, d. h. einer nur wenigen in Redruth und anderen Städten in Cornwall ansässigen Probierern genau bekannten dokimastischen Probe, deren große Ungenauigkeit allen Beteiligten vollkommen bekannt ist; sie zeigt z. B. 2 Proz., wenn 4 Proz. nach wirklich chemischer, nasser Analyse vorhanden ist, und aus diesem Unterschiede muß der Käufer die Verhüttungskosten und seinen Profit machen, da der für das Kupfer im Erz nach Cornish assay zu zahlende Preis manchmal höher als der Wert einer gleichen Menge gediegenen Kupfers ist. Dieses merkwürdig irrationelle System hat noch nicht erschüttert werden können.

Ein ähnliches Verhältnis wie in England ist seit einigen Jahren in Deutschland eingetreten, wo ebenfalls eine Anzahl von Schwefelsäurefabrikanten spanische Kiese (namentlich Rio Tinto) verarbeiten, ihre kupferhaltigen Rückstände aber sämtlich an die Duisburger oder Hamburger Kupferhütte abgeben. Auch die Fabriken zu Oker verarbeiten solche Kiese, welche an Ort und Stelle auf Kupfer verhüttet werden.

Die Erze der drei Hauptgesellschaften stehen sich in ihrer Zusammensetzung sehr nahe. Analysen derselben sind folgende (s. Tab. a. S. 45 oben).

Manche Sorten des spanischen Kieses sind unter den Fabrikanten als „explosiv“ oder „detonierend“ berüchtigt, weil sie in den Öfen kurze Zeit nach dem Anzünden unter lauten Detonationen dekrepitieren und dabei so viel feines Pulver geben, daß die Kilns in kurzem sich verstopfen und verschlacken. Jurisch (S. 30 ff.) gibt weitere Analysen. Im Jahre 1879 schwankte der Gehalt des Rio Tinto-Erzes zwischen 48,18 und 48,77 Proz. und betrug im Durchschnitt 48,55 Proz. S. Der Grund dieser detonierenden Eigenschaften

	Pattinson				Claudet (San Domingos)	MacCulloch (San Domingos)
Schwefel	48,00	49,60	44,60	49,30	49,00	49,80
Eisen	40,74	42,88	38,70	41,41	43,55	42,88
Kupfer	3,42	2,26	3,80	5,81	3,20	2,26
Blei	0,82	0,52	0,58	0,06	0,93	—
Zink	Spur	0,10	0,30	Spur	0,35	0,10
Kalk	0,21	0,18	0,14	0,14	0,10	0,18
Magnesia	0,08	Spur	Spur	Spur	—	—
Thallium	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—
Arsen	0,21	0,28	0,26	0,31	0,47	0,28
Unlösliches (Kieselsäure)	5,67	2,94	11,10	2,00	0,63	2,94
Sauerstoff (als Fe_2O_3)	0,09	0,15	0,23	0,25	1,07 (auch mit and. Metallen)	—
Wasser	0,91	0,95	0,17	0,05	0,70	0,95
	100,15	99,86	99,88	99,93	100,00	99,39

ist noch nicht ganz aufgeklärt, dürfte aber wohl auf einem Wassergehalte des Erzes (vielleicht von Zeolithen herrührend) beruhen [1]).

Folgende Analysen zeigen die Durchschnitts-Zusammensetzung der drei Hauptsorten:

	Rio Tinto			San Domingo		Tharsis
	(Cumenge)	(Caron)	(Rivista Min.)	(Pattinson)	(Bartlett)	(Bartlett)
S	48	50,7	49	49,9	49,80	47,50
Fe	40	41,3	43,55	41,41	43,55	41,92
Cu	3,42	3,5	3,20	2,46	3,20	4,21
Pb	0,82	—	0,93	0,98	0,93	1,52
Zn	Spur	—	0,35	0,44	0,37	0,22
As	0,21	—	0,47	0,55	0,47	0,38

Nach Hjelt beträgt der durchschnittliche Arsengehalt der spanischen Kiese 0,91 Proz.

Eine andere Sorte ist der Kies von St. Mardy Tinto Santarossa. Nach Lunge u. Bänziger (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 421) enthält er 0,85 Proz. Feuchtigkeit, 5,20 Proz. Unlösliches, 43,87 Proz. Schwefel, 42,12 Proz. Eisen, 1,09 Proz. Arsen.

Neuerdings ist aus Spanien auch viel Kies in den Handel gekommen, der kupferfrei ist oder doch zu wenig Kupfer enthält, um die Rückstände

---

[1]) Nach Blount (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 674) enthält der explosive Pyrit aus der Coshen Kupfergrube bei Scull Harbour, Grafschaft Cork (Irland), eingeschlossenes Kohlendioxyd und Wasser.

darauf verarbeiten zu können. H. F. Davis in New York gibt folgende Analysen solcher Sorten:

	Aracena	Balmacca	San Tolmo
S	51,77	50,19	46,40
Fe	45,53	45,61	40,11
Cu	0,29	0,20	1,90
Si	1,90	3,00	11,27
As	?	?	nichts

Das wichtigste Vorkommen von nicht kupferhaltigem Kies in Spanien ist das von nicht kupferhaltigem Pyrit von Aguas Teñidas (der Société Maritime et Commerciale zu Antwerpen gehörend). Dieser Pyrit ist sehr reichhaltig und rein; Analyse:

Fe	46,60 Proz.	As	Spuren
S	53,15 „	Cu	„
SiO_2	0,20 „	Se, Ag, Au	„

Nach neueren Analysen geht der Schwefelgehalt zuweilen auf 51½ Proz. zurück.

Dieser Kies wird sowohl in Stücken wie auch als Pulver geliefert und brennt leicht bis 0,5 Proz. ab, so daß die Abbrände, welche 68,5 Proz. Eisen, dabei aber kein Kupfer, Phosphor, Blei und Zink enthalten, für den Hochofenprozeß sehr wertvoll sind. Die Produktion war bis 200 000 Tons gestiegen, ist aber durch eine Störung im Betrieb neuerdings zurückgegangen.

Nach United States Mineral Resources für 1900, S. 826 produziert Spanien an eigentlichem Schwefelkies (d. i. nicht oder unbedeutend kupferhaltigem):

1891	279 161 Tons	1896	98 393 Tons (?)
1892	435 906 „	1897	217 545 „
1893	393 453 „	1898	255 896 „
1894	511 769 „	1899	316 212 „
1895	480 255 „		

Kupferhaltige Schwefelkiese. Nach derselben Quelle (S. 186) produzieren und exportieren die Rio Tinto Gesellschaft:

	Produktion	Cu Proz.	Export
1898	1 465 380 Tons	2,852	—
1899	1 649 844 „	2,719	—
1900	1 894 504 „	2,744	704 803

Die Tharsis Sulphur & Copper Company:

	Produktion	Export
1899	572 854 Tons	222 475 Tons
1900	468 738 „	220 019 „

Mason & Barry exportierten aus Portugal an kupferhaltigem Kies:

1899	339 298 Tons
1900	394 740 „

Enorme Mengen dieser kupferhaltigen Kiese werden, wie man aus obigem sieht, in Spanien selbst ohne Verwertung des Schwefels auf Kupfer verarbeitet.

Die Vereinigten Staaten von Amerika sind sehr reich an Pyrit. Die wichtigsten gegenwärtig abgebauten Gruben sind die folgenden (nach den Mineral Resources of the United States, Jahrgänge 1883 bis 1887). In New Hampshire: die Milangruben, Coos County. Das Erz ist sehr schön und wird in zwei Qualitäten von folgender Beschaffenheit verkauft:

	Nr. 1	Nr. 2		Nr. 1	Nr. 2
S	46,0	35,0	SiO_2	6,2	25,5
Cu	3,7	5,0	Zn	4,0	8,0
Fe	40,0	30,5	As	0	0

Nr. 1 ist am meisten gesucht, aber auch Nr. 2 brennt sehr gut und ist leicht verkäuflich. Zur Gewinnung des Kupfers und Silbers bestehen Hüttenwerke.

Im Staate New York: in Hermon, County St. Lawrence, wurden 2000 Tons von 38 Proz. Schwefelgehalt gefördert. Eine Grube in Ulster County mit 39 prozentigem Erz war ersoffen.

In Massachusetts: die Gruben der Davis Company zu Charlemont sind nur 200 km von New York, im Mittelpunkte eines Eisenbahnnetzes, gelegen. Das Erz enthält 48,5 Proz. Schwefel und keine Spur von Arsen, Antimon oder Kobalt, wenig oder kein Zink, Blei und Calcium, 1,5 Proz. Kupfer, 45,3 Proz. Eisen und unter 3 Proz. Kieselsäure. Es ist körnig, leicht von Hand zu brechen und brennt bis 3 Proz. ab. 1884 wurden etwa 30 000 Tons davon in vier Fabriken gebrannt.

In Virginien: Arminius Copper Mines Co. und Sulphur Mines Co., beide in Louisa County gelegen. Das Erz enthält 49,5 Proz. S, 0,5 Proz. Cu, 43,5 Proz. Fe, 6,4 Proz. SiO_2 u. s. w. Förderung 1885: 13 000 Tons. Enthält eine Spur Arsen; die daraus dargestellte Säure 0,008 Proz. As.

In Georgia: Dallas Mine, Paulding County; das Erz enthält 40 Proz. S, 2,75 Proz. (zuweilen bis 11 Proz.) Cu, 8 Proz. SiO_2, kein As.

Die Abwesenheit von Arsen in den meisten der bisher geförderten amerikanischen Pyrite ist bemerkenswert.

Weitere Analysen von amerikanischen Schwefelkiesen gibt Stahl (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 54). Nr. 1 von Tallapoosa Mine, Georgia 1882; Nr. 2 Rogers Mine, Paulding Co., Dallas, Georgia; Nr. 3 Sulphur Mines Co. of Virginia, Louisa Co. 1884. Nr. 4 Peru Zinc Co., La Salle, Ill. Nr. 5 Dodgeville, Wis. Nr. 6 dieselbe Grube wie Nr. 3, aber von 1891. Nr. 7 Davis Sulphur Ore Co., Franklin Co., Mass. 1891.

	1	2	3	4	5	6	7
Wasser . . .	—	—	2,9	—	—	1,3	0,8
Schwefel . .	45,1	37,6	37,1	50,2	43,7	40,6	42,4
Eisen	—	40,6	41,5	—	—	37,3	35,4
Kupfer . . .	3,1	5,2	0,6	—	—	1,0	1,4
Zink	3,0	4,5	0,8	—	—	1,9	5,5
Kadmium . .	0,1	0,01	?	—	—	?	?
Unlösliches .	2,9	9,5	14,7	—	1,4	10,5	6,1
Arsen . . .	?	?	0,02	—	—	Spur	Spur

Im Jahre 1882 gab es in den Vereinigten Staaten nur 2 Werke welche Pyrit brannten; 1885 waren es schon 19 (Boston und Ostbezirk 6, New Yorkbezirk 7, Philadelphia 2, Baltimore und Südstaaten 3, Westbezirk 1), mit einem Gesamtverbrauch von 91 400 Tons, wovon ein Teil aus Spanien und Portugal eingeführt wurde. Im Jahre 1886 wurden im ganzen 112 000 Tons verbraucht, wovon etwa die Hälfte eingeführt wurde. Nach Min. Ind. **9**, 614 betrug die Gewinnung, Einfuhr und Verbrauch an Schwefelkies in den Vereinigten Staaten (abgesehen von dem in Kanada verbrauchten goldhaltigen Pyrit) in den letzten Jahren:

Jahr	Gewinnung	Einfuhr	Verbrauch
1896	109 282	199 678	308 960
1897	133 368	259 546	392 914
1898	191 160	171 879	363 039
1899	178 408	310 008	488 416
1900	201 317	329 449	530 766

Die meisten amerikanischen Kiese (auch der von Newfoundland) sind körnig und eignen sich am besten für Verwendung von Feinkiesbrennern.

In Kanada sind zwei Gruben, die Albertmine und die Crownmine. Gerade diese haben den ersten in den Vereinigten Staaten gebrannten Kies geliefert. Das Erz enthält 40,0 Proz. S, 35,0 Proz. Fe, 4,0 Proz. Cu und 20,0 Proz. SiO_2. Förderung im Jahre 1885 35 000 Tons, 1890 etwa 50 000 Tons, 1895 30 534 Tons, 1899 35 742 Tons.

Auf Pilleys Island in Newfoundland ist ein großes Schwefelkieslager, zugänglich durch einen Schacht von 18 m Tiefe. Es ist 22 m mächtig und 8,5 m davon enthält 3 bis 4 Proz. Der Kies brennt sehr gut. Der nicht kupfrige zeigt bei der Analyse: Cu 0,07 Proz.; S 51,16 Proz.; Fe 48,35 Proz.; SiO_2 0,18 Proz.; CaO 0,22 Proz.; As 0,02 Proz.; kein Sb, Pb, Zn, Bi (Eng. Min. Journ. 1892, p. 467).

In Südaustralien findet sich Kies mit 48,7 Proz. S und 2,8 Proz. Cu (Mène, Mon. Scient. 1867, p. 411).

Durchschnitts-Zusammensetzung von Schwefelkiesen.

(Nach United States Mineral Resources 1886, p. 652.)

Herkunft	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb	Calcium- u. Magnesiumkarbonat und Sulfat	SiO_2
Milan-Mine, New Hampshire Nr. 1	46,00	40,00	3,75	Spur	4,00	0	—	6,25
Dieselbe Nr. 2	35,00	30,50	5,0	0	8,00	—	—	21,50
Davis-Mine, Mass. . . .	49,27	45,30	1,47	Spur	—	—	—	3,83
Elizabeth-Mine, Verm. . .	33,00	50,00	3,50	—	—	—	—	13,50
St. Lawrence (s. New York)	38,00	34,00	3,00	—	—	—	—	25,00
Arminins-Mine, Va. . . .	46,00	44,50	2,10	—	—	—	—	7,40
Capelton, Kanada	40,21	35,20	5,10	Spur	—	—	8,00	12,00
Rio Tinto, Spanien . . .	48,50	40,92	4,21	0,33	0,22	1,52	0,90	3,46
Tharsis " . . .	49,90	42,55	3,10	0,47	0,35	0,93	0,87	2,20
S. Domingo, Port. . . .	49,07	44,28	3,25	0,38	—	—	0,93	2,50
Schweden, Durchschn. . .	38,05	42,80	1,50	0	—	—	5,09	12,56
Norwegen " . .	46,15	44,20	2,10	Spur	1,20	—	2,50	3,35
Frankreich " . .	46,60	39,70	0	—	—	—	0,20	13,50
Deutschland " . .	45,60	38,52	—	0,95	6,00	0,74	—	8,19
Belgien " . .	42,80	36,70	—	0,20	0,40	0,92	5,45	12,47
England " . .	34,34	32,20	0,80	0,91	1,32	0,40	—	30,03
Irland (?) " . .	47,41	41,78	1,93	2,11	2,00	—	—	4,77

Gewinnung von Schwefelkies auf der ganzen Erde (nach Min. Ind. **9**, 615; aus amtlichen Quellen. Die Abweichungen von den im Text weiter oben, ebenfalls aus amtlichen Quellen gegebenen Zahlen sind in der Statistik nichts Ungewöhnliches).

	1895	1896	1897	1898	1899
Belgien	2 510	2 560	1 828	147	283
Bosnien		2 000	3 670	240	430
Kanada	31 024	30 586	35 299	29 228	25 117
Frankreich	253 416	282 164	303 448	310 972	318 832
Deutschland	127 036	129 168	133 302	136 849	144 623
Ungarn	69 195	52 697	44 454	58 079	79 519
Italien	38 586	45 728	58 320	67 191	76 538
Newfoundland . . .	34 879	27 712	33 316	83 100	31 500
Norwegen	61 994	60 507	94 484	89 760	90 000
Portugal a)	200 000	200 000	210 265	248 218	275 658
Rußland	11 042	11 550	19 380	20 000	25 000
Spanien b)	60 267	100 000	217 545	260 016	319 285
Schweden	221	1 009	517	386	150
Großbritannien . . .	9 193	10 178	10 753	12 302	12 426
Vereinigte Staaten .	107 371	117 782	128 468	194 219	181 963
Insgesamt	1 007 732	1 075 191	1 295 046	1 460 710	1 580 624

a) Für Portugal ist die Schätzung für 1895 und 1896 eine ungefähre. Für dieses Land ist nur Kies mit weniger als 1 Proz. Cu eingeschlossen.

b) Für Spanien ist der kupferige Kies, aus dem Kupfer gewonnen wird, nicht mit eingeschlossen (vergl. S. 47).

E. K. Muspratt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 405) macht folgende Angaben über die im Liverpooler Bezirk für den Schwefel im Pyrit gezahlten Preise (angegeben „per unit“, d. h. mit dem Prozentgehalt zu multiplizieren, um den Preis für die Tonne von 21 Zentner gleich 1067 kg herauszubekommen).

Monat	Jahr	Preis pro Einheit S Pence	Monat	Jahr	Preis pro Einheit S Pence
	1861	10,85		1870	6,5
	1862	9,625		1871	7,52
	1863	8		1872	7,5
	1865	9		1873	7,5
Januar . . .	1866	9,5		1876	5,5
März	1866	11,02		1877	4,5
Januar . . .	1868	10,04		1878	4,5
Juni	1868	9,5	Januar . . . bis Dezember . .	1879 bis 1884	5,75
Oktober . . .	1868	8			
Januar . . .	1869	7		1885 bis 1887	3 bis 3,5
Juni	1869	8			

1892 war der Preis noch unter 3 Pence pro Einheit.

Jurisch („Schwefelsäurefabrikation“, S. 58) gibt Preise für deutschen Schwefelkies von 1853 bis 1892, aber ohne Angabe des Schwefelgehaltes. Vor 1883 war der Preis immer über 10 Mark pro Ton, 1884 bis 1892 um $7^1/_2$ Mark herum. 1881 sollen 100 kg S aus Rio Tinto-Kies 4,65 bis 5,10 Mark gekostet haben (was merkwürdig niedrig scheint), 1900 war der Preis von deutschem Kies an den Gruben = 12 Mark pro Ton; für längere Kontrakte vermutlich etwas darunter.

Wertverhältnis der geringhaltigen gegenüber den reichhaltigen Kiesen.

Es ist nicht zu verwundern, daß die reichen und zugleich gutartigen spanischen Kiese und die ihnen ähnlichen Sorten überall, wo sie überhaupt sich Eingang verschaffen konnten, die armen Kiese aus dem Felde geschlagen haben. Ein Kies von 35 Proz., wie der von Wicklow, hat selbst für gleiches Schwefelgewicht einen viel geringeren Wert als ein 45 prozentiger; denn erstens muß der Brechlohn und der Lohn für die Abwartung der Öfen in beiden Fällen sich auf das Bruttogewicht beziehen, also auf den Schwefelgehalt viel mehr bei armem Kiese als bei reichem betragen, und zweitens findet sich unter sonst gleichen Umständen ebenso viel unverbrannter Schwefel in den Abbränden. Wenn dieser z. B. 5 Proz. ausmacht, so beträgt dies bei 35 prozentigem Pyrit

$\frac{35}{5} = 1/7$, bei 45 prozentigem nur $\frac{45}{5} = 1/9$ des Ganzen; es ist also das ins Auge zu fassende Verhältnis nicht 35 : 45 = 7 : 9, sondern 30 : 40 = 3 : 4. Ferner gilt dasselbe, wie vom Arbeitslohn, auch für die Anlage und Reparaturkosten, und endlich, da gerade die armen Kiese gewöhnlich nur wenig Kupfer halten, auch für die Kosten zur Entfernung der Abbrände. Wo also nicht etwa das Abrösten nur eine vorbereitende Operation für metallurgische Behandlung und der Schwefel somit ganz Nebensache ist, da wird man den schwefelarmen Kiesen möglichst aus dem Wege gehen.

Analyse des Schwefelkieses.

Bei der Analyse von Pyriten für technische Zwecke kommt in erster Linie nur ihr Gehalt an Schwefel in Betracht, und es ist daher in bei weitem den meisten Fällen nur üblich, den Schwefelgehalt, allenfalls auch noch den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen. Bei solchen Pyriten, welche später auch auf Kupfer zu verarbeiten sind, kommt natürlich auch dieses in Anschlag; wo jedoch, wie dies in der Mehrzahl der Fabriken der Fall ist, das Kupfer gar nicht von den Schwefelsäurefabrikanten mit angekauft, vielmehr die Abbrände dem Lieferanten zurückgegeben werden, wird ebenfalls die Bestimmung des Kupfers in den chemischen Fabriken in der Regel als unnütz unterlassen. Die Beschränkung auf eine Bestimmung des Schwefelgehaltes kann jedoch nur da statthaben, wo es sich um Pyrite von bekannten Fundstätten handelt, deren allgemeine Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen erforscht sind, und bei denen es also nur auf den Gehalt an dem Hauptbestandteil, dem Schwefel, ankommen kann. Absolut nötig ist eine Schwefelbestimmung, wenn der Pyrit jedesmal nach dem Schwefelgehalt bezahlt wird, wie es sicher am rationellsten scheint. In England wird nicht nur jede Schiffsladung, sondern jede aus dieser an verschiedene Fabrikanten abgegebene Partie für sich untersucht, indem nach rationellen, allbekannten Methoden in Gegenwart von Agenten des Verkäufers in der Fabrik während oder nach der Ablieferung ein großes Durchschnittsmuster gezogen, gehörig verkleinert und reduziert und in beiderseitig versiegelten Flaschen einem gewöhnlich schon im Ablieferungskontrakte genannten Handelsanalytiker zugesendet wird, auf dessen Zeugnis hin der Schwefelgehalt bis zum viertel Prozent hinab bezahlt wird. Wenn z. B. ein Abschluß für Pyrit zu 6^d „pro Unit" gemacht wird, so bedeutet dies, daß für jedes bei der Analyse gefundene Prozent Schwefel die Einheitssumme von 6^d pro Tonne gezahlt wird; also z. B. bei $48^1/_4$ Proz. Schwefel: $48^1/_4 \times 6^d = 24$ sh. $1^1/_2$ d. pro Tonne. Man rechnet übrigens dabei allgemein die Tonne zu 21 Zentner, statt 20 Zentnern, oder, in anderen Worten, man gibt dem Käufer eine Gewichtsreduktion von 5 Proz. zu gute (vgl. S. 50).

Als analytische Methode für Bestimmung des Schwefels wird gegenwärtig wohl meist die Aufschließung des Pyrits auf nassem Wege durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser angewendet; im einzelnen gehen aber die Verfahren etwas auseinander. Die Aufschließung wurde früher häufig

4*

bewirkt nach der Vorschrift von Fresenius durch rote, rauchende Salpetersäure; diese ist freilich nicht immer leicht ganz schwefelsäurefrei zu erhalten, und es ist unangenehm, damit zu arbeiten. Man hat daher öfters statt derselben chlorsaures Kali mit Salzsäure, oder, noch besser, mit Salpetersäure von 1,36 spez. Gew. angewendet. Am besten, sichersten und billigsten habe ich immer Königswasser (bereitet aus 1 Tl. rauchender Salzsäure und 3 bis 4 Tln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,4 spez. Gew.) gefunden. Das höchst fein gepulverte und gebeutelte Mineral (das Pulvern sollte zunächst im Stahlmörser oder durch Zerschlagen mit dem Hammer in Papier, dann in einer Achatschale, nicht in einem Porzellan- oder Steingutmörser, wie vielfach in England, ausgeführt werden) wird dann mit etwa 50 Tln. dieses Königswassers übergossen und, wenn nicht sofort eine Reaktion eintritt, auf dem Wasserbade sacht erwärmt, bis eine lebhafte Reaktion beginnt, worauf man sofort das Becherglas vom Wasserbade entfernen muß; erst wenn die Reaktion wieder sehr schwach geworden ist, stellt man das Becherglas wieder auf das Wasserbad und findet meist nach höchstens 10 Minuten, daß die Aufschließung eine vollständige ist. Selbstredend muß die Operation in einem geräumigen Becherglase, besser noch in einem Erlenmeyerschen Kolben vorgenommen werden, welche mit einem Trichter oder Uhrglase bedeckt sind, um keinen Verlust durch Überspritzen zu haben, und man muß unter einem Dunstabzuge arbeiten, wegen der massenhaft sich entwickelnden sauren Gase. Sollte die Aufschließung auch nach längerem Erwärmen nicht vollständig sein, so müßte man etwas mehr Königswasser zusetzen und wieder erwärmen; meist wird es jedoch von zu grobem Pulvern herrühren, und man kann dann die Analyse nicht leicht zu Ende führen. Bei dieser Art der Aufschließung, welche sehr schnell und sicher vor sich geht, tritt die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von Schwefel höchst selten ein; wenn doch, so setzt man vorsichtig eine Messerspitze von chlorsaurem Kali zu.

Im Aufschließungsrückstande wird man, neben Kieselsäure und Silikaten, nur allenfalls etwas Blei oder Baryum, beide als Sulfate, haben. Obwohl ihr Schwefel auf diese Weise nicht mitbestimmt wird, so tut das nichts zur Sache, da er ohnehin für den Fabrikanten keinen Wert hat. Bleisulfat ist in konzentrierten Säuren ziemlich löslich, wird aber durch die spätere Behandlung großenteils abgeschieden.

Man muß nämlich jedenfalls sämtliche vorhandene Salpetersäure zerstören oder entfernen, weil bekanntlich die Bestimmung der Schwefelsäure durch Baryumchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate liefert. Man dampft also das Ganze mit einem Überschuß von Salzsäure im Wasserbade[1]) zur Trocknis ein, wobei zugleich sämtliche etwa löslich gewordene Kieselsäure in unlösliche Form übergeführt werden wird, übergießt die Masse mit ein wenig mehr starker Salzsäure, und wenn beim

[1]) Bei einiger Vorsicht kann man auch ein Sandband, Asbestpappe u. dergl. anwenden, was sehr fördert, wenn man nur das Gefäß augenblicklich wegnimmt, sobald die Masse eingetrocknet ist; es kann sich dann noch keine Schwefelsäure verflüchtigt haben. Am sichersten ist, zuerst so weit wie möglich auf dem Wasserbade und zuletzt auf dem Sandbade oder auf Asbestpappe abzudampfen.

schwachen Erwärmen damit keine gelben Dämpfe und kein Geruch nach salpetrigen Produkten entstehen, so verdünnt man mit heißem Wasser und filtriert die klare Lösung vom Rückstande ab. Man muß sich dabei hüten, zu viel Salzsäure anzuwenden, weil das Baryumsulfat in konzentrierten Säuren in der Hitze nicht ganz unlöslich ist; auf der anderen Seite muß genug Säure vorhanden sein, um sämtliche Eisensalze aufzulösen, worüber man durch die Farbe und das sonstige Verhalten des Lösungsrückstandes in keinem Zweifel gelassen werden wird.

Manche ziehen die Aufschließung mittels einer Lösung von Brom in Salzsäure vor, was ich nicht sehr gut befunden habe. Drown (Chem. News **43**, 89) erhitzt den Kies mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,25, setzt vorsichtig Brom im Überschuß zu, säuert mit Salpetersäure an und erhitzt zur Trocknis. Noaillon (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 351) schließt den Kies mit einem Gemisch von Natriumchlorat und Salpetersäure auf.

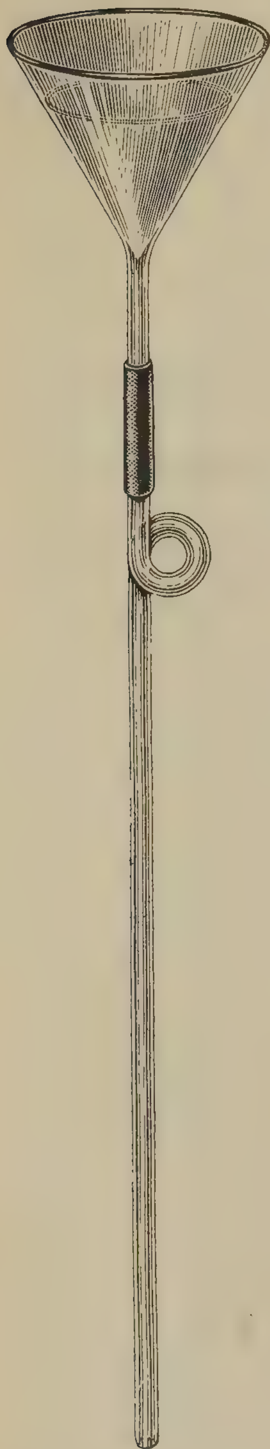
Wo es nicht auf größtmögliche Genauigkeit ankommt, kann man die nun folgende Ausfällung des Baryumsulfats direkt wie folgt vornehmen. Die klare Lösung wird zu vollem Sieden erhitzt, und in sie während des Siedens eine ebenfalls heiße Lösung von Baryumchlorid gegossen, und zwar am besten, damit man nicht einen zu großen Überschuß anwende, eine abgemessene Menge einer konzentrierten Lösung von bekanntem Gehalte, welche jedenfalls mehr als genügt, um alle vorhandene Schwefelsäure zu fällen. Man gießt die Chlorbaryumlösung langsam, unter fortwährendem Umrühren zu; dies tropfenweise zu tun, wie Gladding (Chem. News **70**, 181) vorschreibt, ist ganz unnötig; vergl. meine Versuche, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 69. Wenn man auf die angegebene Weise verfährt, so wird man finden, daß das Baryumsulfat sich immer in ganz kurzer Zeit vollständig, mit Hinterlassung einer völlig klaren Flüssigkeit, absetzt, und daß absolut nichts davon durch das Filter geht, wenn man nur ein mäßig gutes Filterpapier anwendet. Es ist durchaus nicht nötig, das Absitzen längere Zeit dauern zu lassen; wenn so operiert wird, wie angegeben, tritt auch eine nachträgliche Trübung des Filtrates nie ein. Man kann also, was die Arbeit außerordentlich beschleunigt und namentlich in Fabriken von Wichtigkeit ist, die fast siedend heiße Flüssigkeit 20 bis 30 Minuten nach dem Fällen auf das Filter bringen. Die Bunsensche Filtriervorrichtung mit Absaugen durch eine Wasserluftpumpe ist dafür ein wenig zu stark wirkend; dagegen bedient man sich mit vorzüglichem Erfolge eines schon vor vielen Jahren von Piccard angegebenen einfachen Hilfsmittels, welches auch für andere Fälle bei analytischen Operationen ausgezeichnete Dienste leistet, nämlich eines durch ein Kautschukröhrchen an den Trichter angesetzten Verlängerungsrohres mit einer einen zusammenhängenden Strahl befördernden, schlingenartigen Biegung (Fig. 5, a. f. S). Der gerade Teil desselben unterhalb der Schlinge darf etwa 20 bis 25 cm lang sein; das Filter muß dicht an die Wand des Trichters angedrückt werden, damit keine Luft eingesaugt werde. Bei Anwendung dieser nicht so gewaltsam wie die Wasserluftpumpe saugenden Vorrichtung läuft die Flüssigkeit, solange nicht zu viel Niederschlag auf dem Filter ist, in zusammenhängendem Strahle durch.

Übrigens braucht man selbst diese Vorrichtung gar nicht, wenn man gute,

im Winkel von 60° geneigte Trichter mit nicht zu weitem Ablaufrohr hat, und wenn man das Filter so einsetzt, daß nach dem Anfeuchten keine Luftblasen zwischen ihm und der Trichterwand zurückbleiben; dann wird die heiße Flüssigkeit stets das ganze Trichterrohr anfüllen und sehr schnell ablaufen.

Man gießt zunächst nur klare Flüssigkeit, soweit irgend möglich, von dem dicht zusammengesetzten, körnigen Niederschlage ab, übergießt diesen mit siedendem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, kocht einen Augenblick auf und wird nach zwei Minuten wieder dekantieren können. Dies wiederholt man, jedoch ohne weiteren Zusatz von Salzsäure, noch zwei- oder dreimal, spült dann den Niederschlag auf das Filter und wird schon nach ganz kurzem Auswaschen das Filtrat völlig neutral und frei von aufgelösten Stoffen finden. Man trocknet dann das Filter, verbrennt es nach Absonderung des Niederschlages, am besten gleich im seitlich geneigten Platintiegel selbst, gibt den Niederschlag hinzu, glüht nicht zu heftig und berechnet für 100 Tle. des gefundenen Baryumsulfats 13,733 Schwefel. Das geglühte Baryumsulfat soll nicht zusammengebacken sein, soll beim Anfeuchten nicht alkalisch reagieren, und beim Erwärmen mit etwas verdünnter Salzsäure und Filtrieren kein Barytsalz in Lösung gehen lassen.

Fig. 5.



Gewöhnlich zeigt es sich, selbst wenn die Lösung vor der Fällung ziemlich stark sauer war, daß der Niederschlag durch mitgerissenes Eisenoxyd oder basisches Ferrisulfat gelblich gefärbt ist, welches sich auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht aus ihm entfernen läßt. Obwohl dies die Anwesenheit einer Verunreinigung im Baryumsulfat erweist, welche das Endergebnis zu hoch ausfallen lassen sollte, so zeigt es sich doch in Wirklichkeit, daß die Ergebnisse zu niedrig sind. Die Ursache dieses anscheinenden Widerspruches sind von Jannasch und Richards erforscht worden (Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 321), welche fanden, daß in Gegenwart von Eisen sich ein Baryumeisensulfat niederschlägt, welches beim Glühen langsam einen Teil seiner Schwefelsäure abgibt. Wenn das Glühen außerordentlich lange fortgesetzt wird, kann der so entstehende Irrtum ein volles Prozent Schwefel oder noch darüber ausmachen; aber ich habe gezeigt (ebendas. **40**, 239 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 473), daß bei der gewöhnlichen Arbeitsweise der Irrtum 0,18 Proz. nicht übersteigt, weshalb die oben von mir beschriebene Methode immer anwendbar bleibt, wo nicht die vollste Genauigkeit erfordert wird und wo schnell gearbeitet werden soll. Westmoreland (J. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 84) behauptet sogar, daß die Ergebnisse meiner älteren mit denen meiner neueren Methode (s. u.) vollkommen übereinstimmen; doch muß ich dem widersprechen.

Wo die größtmögliche Genauigkeit und Vermeidung von Fehlern erfordert wird, also z. B. bei der Untersuchung eines einen großen Posten vertretenden Durchschnittsmusters, wird es notwendig, den störenden Einfluß des Eisens zu entfernen. Dies kann sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege geschehen. Der trockene Weg wird von Fresenius empfohlen (Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 335). Er schreibt vor: Aufschließung des Kieses durch Schmelzen mit 20 Tln. einer Mischung von 2 Tln. trockenem, völlig schwefelsäurefreiem Natriumkarbonat und 1 Tl. eben solchem Kaliumnitrat, Einleiten von Kohlensäure in die Lösung zur Fällung des Bleies, Kochen des Rückstandes mit Sodalösung und dann mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Abdampfen damit zur Austreibung der Salpetersäure, worauf wie gewöhnlich weiter verfahren und mit Chlorbaryum gefällt wird. Dieses Verfahren ist viel umständlicher und langwieriger als die unten beschriebene nasse Methode und verursacht starken Angriff der anzuwendenden Platintiegel. Ein Nachteil desselben ist es auch, daß dabei nicht nur der Schwefel des Eisen- und Kupfersulfurets, sondern auch derjenige des Bleiglanzes und Schwerspats mit bestimmt werden, welche für die Schwefelsäurefabrikation vollkommen nutzlos sind[1]). Auch kann man nicht so gut Leuchtgas zum Aufschließen anwenden, weil dessen Schwefelgehalt einen Irrtum verursachen kann; deshalb werden besonders zu diesem Zwecke konstruierte Spirituslampen vorgeschrieben. Dies kann man allerdings vermeiden, wenn man den Platintiegel nicht in einem Drahtdreieck, sondern in einem entsprechenden Loche eines Stückes Asbestpappe aufhängt, wo dann die Verbrennungsprodukte des Gases seitlich abgeführt werden.

Hayes hat in sehr undeutlicher Weise [Wagners Jahresber. **21** [1875], 292] eine Aufschließungsmethode für Pyrit mit alkoholischem Natron und Kalk beschrieben, deren Vorteile in keiner Weise in die Augen springen.

Fahlberg und Iles (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1187) empfehlen, das Schwefelmetall mit Ätzkali (mindestens 25 g auf 0,1 g Schwefel) in einem Silbertiegel zu schmelzen, auszulaugen, im Filtrat die niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels mit Bromwasser zu oxydieren und mit Chlorbaryum zu fällen.

Clark (J. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 329) erhitzt den Pyrit mit einem Gemenge von Natriumkarbonat und Magnesia auf dunkle Rotglut, laugt die Masse mit Wasser aus, leitet Kohlensäure ein und bestimmt die Schwefelsäure auf gewöhnlichem Wege. J. Pattinson (ebendas., p. 724) zeigte, daß dieses Verfahren genau dieselben Resultate wie das meinige gibt (natürlich nur bei Abwesenheit von Bleiglanz und Schwerspat, was gegen Clarks Verfahren spricht).

Angesichts des Umstandes, daß eine nasse Aufschließungsmethode viel bequemer als eine trockene ist, habe ich ein Verfahren ausgearbeitet, welches auch auf nassem Wege den durch die Gegenwart von Eisen verursachten Irrtum

---

[1]) Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Bleisulfat vergl. meine Mitteilung in Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 96.

vermeidet. Dieses Verfahren wurde zuerst in der Zeitschr. f. anal. Chem. 1880, S. 419 beschrieben und ist seitdem sehr allgemein zu Handelsanalysen von Pyrit angewendet worden. Die von Jannasch und Richards (Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 321) gegen mein Verfahren gemachten Einwürfe sind von ihnen selbst zurückgezogen worden (ebendas. **40**, 236) und sind vollkommen widerlegt worden durch Versuche, welche in meinem Laboratorium von zwei unabhängigen Beobachtern angestellt wurden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 473). Daher darf das jetzt zu beschreibende Verfahren als das genaueste der bekannten für die Bestimmung des Schwefels im Pyrit angesehen werden, wo es wünschbar ist, den Schwefel des Bleiglanzes und Schwerspates nicht mit zu bestimmen; zugleich ist es sehr leicht und schnell auszuführen, wenn die folgenden Anweisungen genau beachtet werden.

Etwa 0,5 g Pyrit werden mit 10 ccm einer Mischung von 3 Vol. Salpetersäure und 1,4 spez. Gew. und 1 Vol. starker Salzsäure, beide natürlich vollkommen frei von Schwefelsäure, in der S. 52 beschriebenen Weise aufgeschlossen, so daß kein Verlust durch Spritzen stattfindet. Man erwärmt von Zeit zu Zeit, bis die Aufschließung beendet ist, dampft auf dem Wasserbade und schließlich auf Asbestpappe u. dergl. zur Trocknis ein, setzt 5 ccm Salzsäure zu, verdampft nochmals (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entstehen sollten), setzt 1 ccm Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser zu, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht mit heißem Wasser. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; er kann außer Kieselsäure und Silikaten die Sulfate von Baryum, Blei und selbst Kalk enthalten, deren Schwefel absichtlich als nutzlos vernachlässigt wird. Wenn man den Rückstand nicht wägen will, so braucht man nicht zu filtrieren und kann die Entfernung des Eisens sofort mit der trüben Flüssigkeit wie folgt vornehmen. Filtrat und Waschwässer werden mit Ammoniak, unter Vermeidung eines größeren Überschusses, gesättigt, und 10 Minuten bei mäßiger Wärme digeriert; die Flüssigkeit sollte bis zuletzt sehr deutlich, nicht nur schwach, nach Ammoniak riechen. (Anderenfalls kann der Niederschlag basisches Ferrisulfat enthalten.) Der Niederschlag von Eisenhydroxyd wird noch warm abfiltriert, unter Anwendung eines Trichters mit einem Winkel von genau 60°, und einem nicht zu weiten Abflußrohre, welches von der ablaufenden Flüssigkeit vollkommen gefüllt wird, oder mit einem Piccardschen Rohre (S. 53) oder aber einer Filterpumpe. Das Filtrierpapier sollte hinreichend dicht, aber schnell wirkend sein; das Filter muß an der Trichterwand genau anliegen, so daß zwischen Papier und Glas kein Kanal bleibt. Zuerst gießt man die heiße Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und spült diesen dann mit siedendem Wasser auf das Filter. Das Auswaschen wird mit heißem Wasser in der Art fortgesetzt, daß jedesmal der ganze Niederschlag vollständig zu einem Brei aufgerührt wird, und sich keine Kanäle bilden. Bei Beobachtung dieser Vorschriften kann das Auswaschen in einer halben bis einer Stunde beendigt sein, und bleibt keine Spur von Schwefelsäure im Niederschlage. Das Gesamtvolum im Filtrat und in den Waschwässern braucht 200 bis 250 ccm nicht zu überschreiten, so daß man nicht durch Eindampfen zu konzentrieren braucht, was allerdings geschehen muß, wenn das Volum über

250 ccm steigt. Das Ende des Auswaschens wird angenommen, wenn 1 ccm bei Zusatz von Chlorbaryum auch nach einigen Minuten kein Opalisieren zeigt. (In besonders wichtigen Fällen empfiehlt es sich zur Kontrolle, den Eisenoxydniederschlag zu trocknen, mit reiner Soda zu schmelzen, mit Wasser auszulaugen und die Lösung nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum zu versetzen, welches keine Trübung hervorrufen soll.) Die klare Flüssigkeit, welche nunmehr sämtliche Schwefelsäure in Verbindung mit Ammoniak enthält, wird mit reiner Salzsäure in sehr geringem Überschuß angesäuert, zum Sieden erhitzt, der Brenner entfernt, und 20 ccm einer zehnprozentigen Lösung von Chlorbaryum, die man vorher erhitzt hat, langsam zugegossen. Diese Menge, welche jedenfalls für 0,5 g Pyrit ausreicht, wird in einem mit einer Marke versehenen Reagiercylinder ungefähr abgemessen und gleich in demselben erhitzt. Man sehe darauf, keinen allzu großen Überschuß von Chlorbaryum anzuwenden, weil dann die Resultate bis um 1 Proz. zu hoch ausfallen können. Nach erfolgtem Zusatz läßt man die Flüssigkeit eine halbe Stunde stehen, worauf der Niederschlag vollkommen abgesetzt sein sollte. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und das Auswaschen durch Dekantieren mit siedendem Wasser fortgesetzt, wie auf S. 53 angegeben, wo auch das Glühen des Niederschlages beschrieben ist. Der geglühte Niederschlag soll vollkommen weiß und im Zustande von losem Pulver sein; 1 Gewtl. desselben ist gleich 0,137 33 Schwefel. Die Genauigkeit meiner neuen Methode und die vollkommene Übereinstimmung der Ergebnisse (bei reinen Erzen) mit der trockenen Aufschließungsmethode von Fresenius ist von Pattinson bestätigt worden, welcher zugleich auf die weitaus größere Bequemlichkeit meiner Methode hinweist (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 21).

Verschiedene Chemiker schließen den Schwefelkies mit Natriumperoxyd auf; so Hempel, Hähnel (Arch. Pharm. 1894, S. 222), Glaser (Chem.-Ztg. 1894, S. 1445).

Küster & Thiel (Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 97) gehen von der irrigen Annahme aus, daß das Ferrihydrat sich nach meiner Auswaschmethode (S. 56) nicht völlig von Sulfat befreien lasse — eine Annahme, welche durch die Analysen von Hunderten von Studierenden in meinem eigenen Laboratorium und durch Tausende von Analysen anderer Chemiker widerlegt wird. Sie schlagen daher das Baryumsulfat ohne Filtration des Ferrihydrates nieder und entfernen das letztere nachträglich durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure. Oder aber sie verhüten das Mitreißen von Eisensalzen mit dem Baryumsulfat durch Zusatz einer großen Menge Ammoniumoxalat. Beide Methoden erfordern viel mehr Zeit als die meinige, ohne irgend welche größere Genauigkeit zu gewähren, wie ich selbst in Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 454 und Herting in Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 274 nachgewiesen haben.

Nach Heidenreich (Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 233) kann man die Verunreinigung des Baryumsulfats durch Eisensalze dadurch vermeiden, daß man das Ferrisulfat durch Zink zu Ferrosulfat reduziert und während der Fällung Zutritt von Luft und Licht abhält. Herting & Lehnardt (Chem.-Ztg. 1899, Nr. 75) bewirken dasselbe schneller durch Reduktion mit Zinnchlorür.

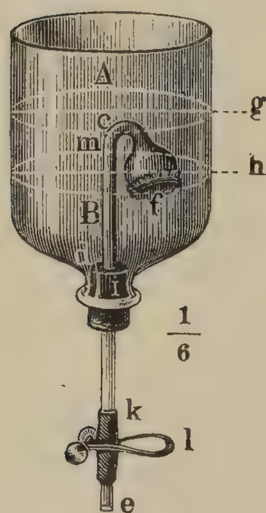
Noaillon (S. 53) will die Filtration des Ferrihydrates dadurch ver-

meiden, daß er die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum verdünnt und einen abgemessenen Teil davon zur Fällung mit Chlorbaryum verwendet; aber diese Methode ist aus mehr als einem Grunde verwerflich.

Der Bestimmung der (gebundenen) Schwefelsäure als Baryumsulfat durch Gewichtsanalyse ziehen manche die Titrierung mit Normallösung von Chlorbaryum vor. Dies ist zuerst von Wildenstein empfohlen worden (Zeitschr. f. anal. Chem. **1**, 432); später, im besonderen gerade für Pyrit, von Teschemacher und Smith (Chem. News **24**, 61 und 66; vergl. auch Glendinning und Edger, ebendas., S. 140). Obwohl dieses Verfahren, trotz deren gegenteiliger Äußerung, ganz sicher nicht genauer als die Gewichtsanalyse, und in den meisten Händen weniger genau als diese ist, und obwohl es wohl nur von wenigen Chemikern in wichtigen Fällen angewendet wird, so wollen wir es doch hier beschreiben, da es in vielen Fabriken zur Bestimmung des Sulfats in Rohsoda und zuweilen auch zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit, Blende, Röstrückständen u. dergl. für innere Fabrikzwecke angewendet wird.

Man kocht die Flüssigkeit in einer Porzellanschale, setzt Chlorbaryumlösung aus einer Bürette zu und filtriert von Zeit zu Zeit einige Tropfen (mit einem Glasrohr entnommen) durch ein ganz kleines Filterchen auf eine Glasplatte mit schwarzer Unterlage, auf welche eine Anzahl Tropfen von verdünnter Schwefelsäure und andererseits von Chlorbaryum aufgesetzt sind. Wenn das Filtrat noch mit einem Chlorbaryumtropfen eine auf dem schwarzen Grunde leichter sichtbare Trübung gibt, so wirft man das Filterchen in die Porzellanschale zurück und setzt mehr Chlorbaryumlösung aus der Bürette zu, probiert wieder u. s. f. Man hört auf, wenn ein filtrierter Tropfen sowohl mit Schwefelsäure als mit Chlorbaryum eine ganz leichte Trübung gibt. Die Arbeit wird sehr erleichtert, wenn man die von Wildenstein angegebene, in Fig. 6 dargestellte Vorrichtung anwendet. Die angesäuerte Lösung wird in ein Gefäß *A* geschüttet, bestehend aus einer Flasche mit abgesprengtem Boden u. dergl., durch deren Stopfen eine gebogene Röhre *B* durchgeht, welche unten mit einem Quetschhahn *l*, oben mit einem abwärts gebogenen Trichter *f* endigt. Der letztere, welcher Glockenform haben muß, ist verschlossen mit zwei Scheiben Filtrierpapier und einem über alles gebundenen Stückchen Leinengaze, und die Flüssigkeit muß über dem Ganzen stehen. Diese Vorrichtung gestattet es, nach Belieben einige Tropfen klarer Flüssigkeit abzuziehen, welche man in ein Reagierrohr laufen läßt und mit einem Tropfen Chlorbaryumlösung versetzt. Natürlich muß man erst einige Kubikcentimeter aus dem Rohr *B* entnehmen und nach *A* zurückgießen, ehe man das eigentliche Pröbchen entnimmt, und nach der Probe muß man die Flüssigkeit immer wieder nach *A* zurückgießen. Wenn man zufällig den Endpunkt der Reaktion überschritten hat, setzt man einige Kubikcentimeter titrierter Schwefelsäure zu und zieht deren Betrag nachher wieder ab.

Fig. 6.



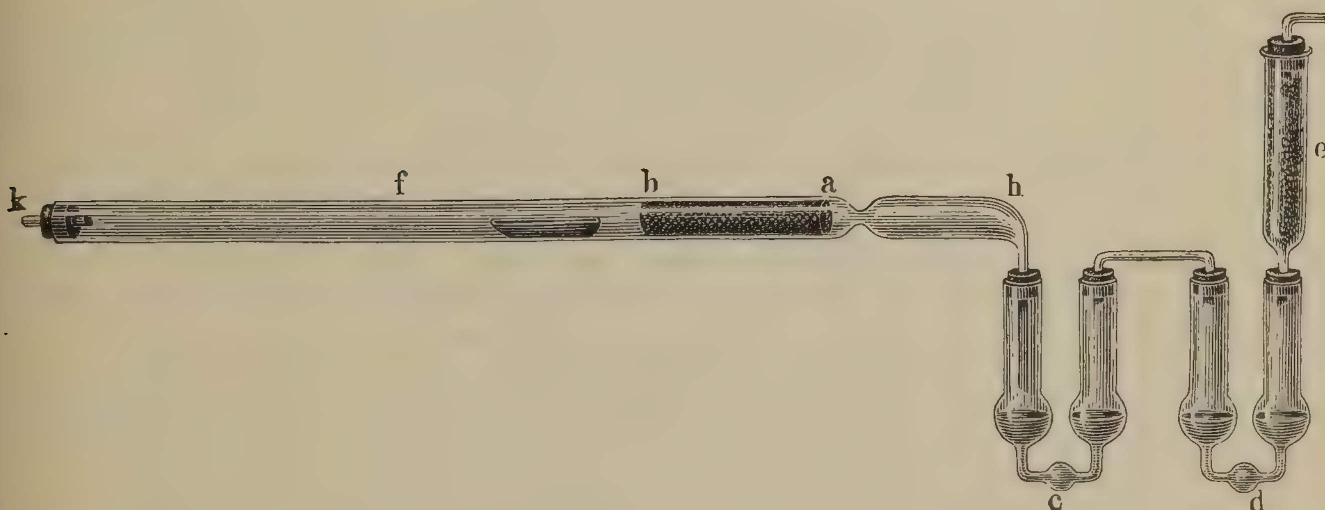
C. und J. Beringer (Chem. News 59, 41) titrieren mit Chlorbaryum nach Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure.

In den Lehrbüchern von Fresenius und Mohr sind verschiedene andere volumetrische Methoden zur Bestimmung von Sulfaten beschrieben von Carl Mohr, Ad. Clemm, Wildenstein (2. Meth.), Schwarz, Pappenheim; aber sie sind komplizierter und nicht genauer als die direkte Titrierung mit Chlorbaryumlösung, wie sie eben beschrieben worden ist. Wir geben daher hier nur eine dieser Methoden, welche nützlich zu sein scheint. Wilsing (Chem. Ind. 1886, S. 25) setzt zu der neutralen Lösung eines Sulfats, welche in einer Porzellanschale kocht, eine 4 prozentige Lösung von Chlorbaryum von genau bekanntem Gehalt, dann einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphtalein und eine 2 prozentige Lösung von Soda; sowie das letzte Chlorbaryum als $BaCO_3$ niedergeschlagen ist, wird die Flüssigkeit rot, so daß die Soda als Maß für die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure dient. Wenn die zu prüfende Lösung sauer oder alkalisch reagiert, muß man sie vorher durch Soda oder Salzsäure genau neutralisieren, ebenfalls unter Anwendung von Phenolphtalein.

L. W. Andrews (Chem.-Ztg. Rep. 1889, S. 39) arbeitet mit Baryumchromat, so daß er schließlich freie Chromsäure mit Natriumthiosulfat austitrieren kann. Vergl. auch Reuter (Chem.-Ztg. 1898, S. 357) und Marboutin und Moulinier (Chem. Centralbl. 1898, 1, 218).

Verschiedene Methoden sind zur Bestimmung des nutzbaren Schwefels von Schwefelerzen vorgeschlagen worden, d. h. desjenigen Anteils, welcher in

Fig. 7.



Form von SO_2 und SO_3 verflüchtigt werden kann. W. G. Mixter (Amer. Chem. Journ. 2, 396) verbrennt den Pyrit im Sauerstoffstrome und leitet die Dämpfe in ein Gemenge von Brom und wässeriger Salzsäure. Einen ähnlichen Weg empfiehlt Zulkowsky (Fischers Jahresber. 1881, S. 160) auch für Gasreinigungsmasse. Letztere enthält stets Sägespäne, Teer und wechselnde Mengen von Kalk, welcher bei der Verbrennung Schwefel zurückhält, so daß eine Bestimmung des Gesamtschwefels für praktische Zwecke nutzlos ist. Der dazu benutzte Apparat, Fig. 7, enthält ein 60 cm langes Verbrennungsrohr, das bei *a* verengt ist und am Ende in eine lange, nicht zu dünne und schließlich abwärts gebogene Röhre ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* befindet sich eine

Schicht Platinasbest von 20 bis 25 cm Länge, und 7 oder 10 cm davon entfernt kommt ein Porzellanschiffchen mit etwa 0,4 g Gasreinigungsmasse oder Pyrit. Das Ende *k* ist mit einem Sauerstoffgasbehälter verbunden. Die Absorption der Dämpfe erfolgt in den beiden Dreikugelröhren *c* und *d* von 8 cm Höhe und der mit Glaswolle gefüllten Röhre *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird dargestellt durch Auflösung von 180 g (mit Alkohol von Sulfaten gereinigtem) Ätzkali in Wasser, Zusatz von 100 g Brom unter Abkühlung und Verdünnung auf 1 Liter. 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* sollte damit benetzt sein. Zuerst erhitzt man das Röhrenstück zwischen *a* und *b*, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff durchleitet; dann erhitzt man das Schiffchen von rechts nach links zu, zuletzt das Rohr bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom muß viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, daß irgend welche SO_3 der Absorption entgehen könnte. Solange bei *h* ein Beschlag entsteht, muß man ihn mit einem Bunsenbrenner in die Vorlage treiben. Wenn dies aufhört (meist nach etwa einer Stunde), ist der Versuch beendigt. Man nimmt dann die Vorlagen ab, wäscht sie aus und gewinnt die in *h* zurückbleibende Säure durch mehrmaliges Aufsaugen von Wasser. Alle Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, die Zersetzung des unterbromigsauren Kalis erhitzt, nach Bedarf konzentriert und die Schwefelsäure in gewöhnlicher Art durch Chlorbaryum ausgefällt.

Man kann die Methode von Mixter und Zulkowsky viel bequemer machen, wenn man in den Vorlagen Wasserstoffsuperoxyd anwendet und die darin zurückgehaltene Schwefelsäure entweder gravimetrisch oder alkalimetrisch bestimmt. Im ersteren Falle muß man natürlich den Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds an Schwefelsäure, im letzteren die schon vorher vorhandene Acidität kennen.

Jannasch (J. f. prakt. Chem. [2] **40**, 237) erhitzt Pyrit in einer Mischung von Luft oder Sauerstoff mit Salpetersäuredämpfen und absorbiert die Dämpfe von SO_2 und SO_3 in Bromwasser. (Man muß beachten, daß vor der Bestimmung der Schwefelsäure alle Salpetersäure ausgetrieben werden muß, weil sonst das Baryumsulfat hartnäckig Nitrat zurückhält.)

Graeger (Dingl. polyt. Journ. **241**, 53) erhitzt Pyrit mit metallischem Eisen, zersetzt das entstehende FeS mit verdünnter Salzsäure und titriert das entweichende H_2S durch Einleiten in Jodlösung. Treadwell (Berl. Ber. **24**, 1937) hat diese Methode weiter ausgearbeitet und auf andere Sulfide ausgedehnt. Man kann bei derselben den Schwefelwasserstoff natürlich auch nach Eliasberg (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, S. 240) in Wasserstoffsuperoxyd aufsaugen und die gebildete Säure alkalimetrisch bestimmen.

Rasche Bestimmungsmethoden für Schwefel und Pyrit sind vielfach vorgeschlagen worden, jedoch ist keine derselben genau genug für Handelsanalysen, und manche derselben nicht einmal brauchbar zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden.

Die sogenannte mechanische Schwefelkiesprobe von Anthon (Dingl. polyt. Journ. **161**, 115) ist zu roh und unzuverlässig auch nur für ganz

ungefähre Bestimmungen; man soll in einer Glasröhre den Unterschied zwischen 8 g zusammengerütteltem feinem Pulver von reinem Schwefelkies, dann von 8 g feinem Quarzpulver beobachten, das entsprechende Röhrenstück in 50 Tle. teilen und ein zu prüfendes Kieserz danach bis auf 2 Proz. bestimmen können, wenn man wieder 8 g davon in die Röhre bringt.

In den Freiberger Fabriken mengt man, nach Schwarzenberg, 1 g fein geriebenen Kies mit 2 g wasserfreiem Natriumkarbonat und ebenso viel Salpeter, schmilzt das Gemenge in einem kleinen eisernen Schälchen in einem rotglühenden Muffelofen zusammen, löst es in heißem Wasser auf und filtriert in ein Becherglas, in dem sich Salzsäure zur Sättigung der überschüssigen Soda befindet. Dann läßt man kurze Zeit sieden und bestimmt die Schwefelsäure darin durch titrierte Chlorbaryumlösung. Es handelt sich also hier nur um eine trockene Aufschließung nach längst bekannter Methode gegenüber der nassen mit Königswasser. Nach Liebig (Post, Techn. chem. Anal., 2. Aufl., **1**, 677) soll diese Methode schnell und leicht auszuführen und für alle Fälle geeignet sein, wo keine große Genauigkeit erfordert wird.

Nach Pelouze (Compt. rend. **53**, 685; Ann. de chim. et de phys. [3] **63**, 415; Wagners Jahresber. f. 1861, S. 148) soll man den fein gepulverten Pyrit mit chlorsaurem Kali, Kochsalz und einer genau gewogenen Menge von Natriumkarbonat mengen und glühen, wobei man sich eines eisernen Löffels bedienen kann. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert, ausgewaschen und die nicht in Sulfat verwandelte Soda auf alkalimetrischem Wege bestimmt. Dieses Verfahren wird in französischen Werken noch bis in die neueste Zeit hinein empfohlen, trotzdem viele Chemiker seine Ungenauigkeit konstatiert und zum Teil seine Fehlerquellen nachgewiesen haben, wie Barreswil, Bottomley, Bockeroff, Lunge und besonders Kolb (Notes sur l'essai des pyrites de fer, 1869; bei Hasenclever, a. a. O., S. 164). Kolb fand die Fehlerquelle einerseits in der Bildung von Natriumsilikat, andererseits in der Zersetzung des Kaliumchlorats bei Gegenwart von Eisenoxyd in Chlor, Sauerstoff und Ätzkali. Neue, in des Verfassers Laboratorium von H. Rey gemachte Versuche zeigen ebenfalls, daß die Methode unrichtig ist, selbst wenn man den von Pelouze zugegebenen „konstanten Fehler" von 1 bis 1,5 Proz. in Rechnung zieht. Namentlich ist es kaum möglich, mechanischen Verlust durch Spritzen bei der Schmelze zu vermeiden.

Dies wird allerdings vermieden bei der von Kolb (J. pharm. chim. [IV] **10**, 401) für Kiesabbrände vorgeschlagenen Methode. Er erhitzt 5 bis 10 g Erz mit 5 g reinem Natriumkarbonat in 50 g Kupferoxyd 15 Minuten in einer Eisenschale auf dunkle Rotglut, unter Umrühren, laugt die Masse aus und bestimmt die nicht verbrauchte Soda auf volumetrischem Wege. Die in des Verfassers Laboratorium vorgenommenen Versuche zeigten, daß kein Spritzen eintritt, aber daß man nicht zu lange erhitzen darf, um die Bildung von Silikaten zu vermeiden. Die Auslaugung der großen Masse von Kupfer- und Eisenoxyd ist langwierig und die Methode ist durch den Verbrauch von 50 g Kupferoxyd für jeden Versuch etwas kostspielig; auch sind die Ergebnisse nicht besonders gut (s. u.).

Eine weitere Methode zur Analyse von Abbränden ist die von J. Watson (J. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 305). Man mischt 2 bis 3 g davon mit 1 bis 2 g Natriumbikarbonat mit bekanntem Titer, erhitzt das Gemisch 5 bis 10 Minuten in einem Nickel-, Porzellan- oder Platintiegel mittels einer kleinen Bunsenflamme, rührt und erhitzt nochmals 15 Minuten mit etwas stärkerer Flamme, behandelt mit heißem Wasser, filtriert und wäscht aus. Die Lösung wird mit Salzsäure und Methylorange titriert; der Titerverlust gegenüber dem ursprünglichen Gehalt des Bikarbonats ist ein Maß für das gebildete Sulfat. Die entweichende Kohlensäure hält die Masse porös; Spritzen tritt nicht ein und die Auslaugung geht leicht und schnell vor sich. Bei der Nachprüfung fand ich jedoch, daß fast immer etwas Eisenoxyd durch das Filter geht und dadurch die Titration unmöglich wird. Ich habe aber die Methode durch folgende Abänderung (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 447) brauchbar gemacht und halte sie nun für die beste zur Untersuchung von Pyritabbränden (für Abbrände von Zinkblende oder an Blende sehr reichem Pyrit ist sie nicht verwendbar). Zur Auslaugung der geglühten Masse wird nicht Wasser, sondern eine gesättigte Lösung von reinem Kochsalz (frei von Magnesiumchlorid und neutral reagierend) verwendet. Dies verhindert vollständig das Durchgehen von Eisenoxyd durch das Filter und gestattet eine genaue Titration des Filtrats.

Magnetkies (Pyrrhotit), Fe_7S_8, ist besonders in manchen amerikanischen Kiesen enthalten. Da dieses Erz seinen Schwefel in gewöhnlichen Brennern sehr unvollständig abgibt, so kann seine Bestimmung von Wichtigkeit werden. Cone (J. Amer. Chem. Soc. **18**, 404) nimmt sie dadurch vor, daß er das Erz zerreibt, bis es durch ein Sieb mit 60 Maschen pro Zoll geht (nicht feiner!) das Pulver auf Glanzpapier ausbreitet, einen Magnet darauf bringt, den mechanisch anhängenden Pyrit durch gelindes Klopfen des Magnets entfernt und dann den Magnetkies nach Anlegung des Ankers besonders abbürstet. Dies wiederholt man fünf- oder sechsmal und bestimmt den Schwefel in den getrennten Anteilen.

Markasit (Binarkies) und Pyrit kann man durch die leichtere Zersetzung des ersteren beim Kochen mit Lösungen von Ferrisalzen trennen, was H. N. Stokes im einzelnen ausgearbeitet hat (Bulletin U. S. Geolog. Survey, No. 186). Für die technische Analyse hat dies keine Bedeutung.

Bestimmung der anderweitigen Bestandteile von Pyriten.

Gewöhnlich genügt es, den Schwefelgehalt eines Pyrits zu bestimmen, wenn dessen Natur sonst bekannt ist. Wenn man dagegen mit einem Pyrit von unbekannter Zusammensetzung zu tun hat, so ist zur Beurteilung seines Wertes für die Schwefelsäurefabrikation eine vollständige, nach den gewöhnlichen Regeln der Mineralanalyse ausgeführte Bestimmung aller seiner Bestandteile unerläßlich. Wenn z. B. der Pyrit kohlensauren Kalk enthält, so wird dieser beim Rösten eine äquivalente Menge von Schwefelsäure binden (0,32 Proz. S für jedes Proz. $CaCO_3$); war Gips von Anfang an vorhanden, so wird dessen Schwefelsäure ebenfalls von der gefundenen Menge des Schwefels abzurechnen

sein. Wenn Blei beim Aufschließen in Lösung gegangen ist, so wird man rechnen müssen, daß eine ihm äquivalente Menge Schwefel verloren geht, und ganz ebenso ist dies mit dem Zink der Fall, weil die Sulfate dieser beiden Metalle sich bei der Temperatur des Pyritofens so gut wie gar nicht zersetzen. In Frankreich betrachtet man die Hälfte des an Zink gebundenen Schwefels = 0,245 Proz. S pro 1 Proz. Zn als verloren, ebenso 0,505 Proz. S pro 8 Proz. Kupfer. Häufig wird man auch auf Arsen prüfen müssen, und selbst Kieselsäure kann von Wichtigkeit sein, einmal, weil man bei viel Kieselsäure „explosive" Eigenschaften des Pyrits (s. S. 41 und 44) befürchten muß, und zweitens, weil im Falle von kupferhaltigem Pyrit die Kieselsäure bei größerer Menge den Wert der Abbrände verringert. Selbst auf Silber und Gold wird manchmal im Pyrit durch analytische Methoden gefahndet (z. B. in Bezug auf Gold s. Chemical News **26**, 63; **34**, 94, 132, 152, 172), aber man kann nicht sagen, daß dadurch der Handelswert der Pyrite irgendwie beeinflußt wird.

Jedenfalls können wir hier nicht auf die Bestimmung dieser Substanzen eingehen, nicht einmal auf diejenige des Kupfers[1]), obwohl in den meisten Fällen dasselbe einen großen Teil des Wertes eines Pyrits ausmacht. Ich verweise im besonderen auch noch auf das von mir herausgegebene „Taschenbuch für Sodafabrikation u. s. w.". Wir machen nur mit Arsen eine Ausnahme, weil für die Bestimmung desselben im Pyrit besondere Methoden ausgearbeitet worden sind, welche sich in den gewöhnlichen Handbüchern nicht vorfinden.

Das zu Freiberg angewendete (von Reich ausgearbeitete) Verfahren ist folgendes. Man digeriert etwa 0,5 g fein gepulverten Pyrit in einem Porzellantiegel, der mit einem Uhrglase bedeckt ist, bei mäßiger Wärme mit konzentrierter Salpetersäure, bis der Rückstand hellfarbiger und der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden ist. Hierauf erhitzt man den Tiegel auf dem Sandbade bis zur Verjagung des Säureüberschusses, aber nicht bis zur Trocknis, setzt 4 g Soda dazu, trocknet auf dem Sandbade vollständig aus und erhitzt, bis der Inhalt des Tiegels 10 Minuten lang in ruhigem Schmelzen gewesen ist. Man laugt die Schmelze mit heißem Wasser und filtriert; das Filtrat enthält alles Arsen als arsensaures Natron. Man säuert mit Salpetersäure an, erwärmt zwei Stunden auf dem Sandbade zur Austreibung aller Kohlensäure, setzt eine genügende Menge Silbernitrat zu und neutralisiert sorgfältig mit verdünntem Ammoniak. Der rotbraune Niederschlag von arsensaurem Silber wird filtriert, gewaschen, getrocknet, so gut wie möglich vom Filter abgenommen, das Filter in einer Muffel eingeäschert, der Niederschlag und eine genügende Menge Probierblei zugegeben und das Silber durch Kupellation bestimmt. 100 Tle. Silber entsprechen 23,15 Tln. Arsen.

Leroy M. McCay hat diese Methode ungemein vereinfacht (Chem. News **48**, 7), indem er den Überschuß des Silbers nach Volhards Methode bestimmt.

---

[1]) Eine ungemein ausführliche Arbeit über die Bestimmung von Kupfer im Pyrit, namentlich auch den „Cornish assay", ist von Westmoreland gegeben worden (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 49); Kritik darüber ebenda, S. 277. Man vergleiche ferner Lunges Taschenbuch für Soda-Industrie und dessen Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, für die Bestimmung des Kupfers u. s. w.

Später (Amer. Chem. Journ. 8, No. 2) empfahl er als noch besser, das Ag_3AsO_4 in verdünntem Ammoniak aufzulösen und entweder das Silber in der Lösung nach Volhards Methode mit Rhodanammonium zu bestimmen, oder einzudampfen, zu trocknen und den Rückstand in einer dünnen Platinschale zu wägen. — Wenn man das Arsen als As_2S_5 niederschlagen will, was sonst eine langwierige Operation ist, so empfiehlt McCay (Amer. Chem. Journ. 9, No. 3 und 10, No. 6), die Lösung in einen Kolben mit gut passendem Stopfen zu gießen, mit HCl anzusäuern, mit frisch gekochtem Wasser beinahe ganz aufzufüllen, H_2S bis zur Sättigung einzuleiten, den Stopfen einzusetzen und zu befestigen und das Ganze in einem Wasserbade eine Stunde lang zu erhitzen. Alsdann wird alles Arsen als Pentasulfid niedergeschlagen sein, welches keinen freien Schwefel enthält.

Clark (J. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 352) empfiehlt folgende Methode als besonders geeignet zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Arsen in an Schwefel reichem Pyrit. Man mischt 3 g Pyrit in einem Platintiegel mit 12 g einer Mischung von gebrannter Magnesia und Ätznatron, erhitzt 10 Minuten bei mäßiger Hitze, zieht die gesinterte Masse mit kochendem Wasser aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an (wobei sich viel H_2S entwickelt), kocht einige Minuten und sättigt mit H_2S, welches alles Arsen als Sulfid niederschlägt. Den Niederschlag wäscht man, extrahiert das Schwefelarsen mit Ammoniak, verdampft die Lösung zur Trockne, löst in starker Salpetersäure auf und bestimmt das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia, oder, wie oben beschrieben, mit Silberlösung. Oder aber man reduziert die geglühte Masse nach Neutralisation mit Salzsäure durch Kupferchlorür, destilliert die Lösung langsam in Wasser und wiederholt dies zweimal mit starker Salzsäure, wodurch alles Arsen als $AsCl_3$ übergeht und entweder durch H_2S niedergeschlagen oder mit Jod titriert werden kann. Clark weist auf die Notwendigkeit hin, alle Reagentien sorgfältig auf Arsen zu prüfen, wovon er 0,02 Proz. selbst im käuflichen Ätznatron fand.

Es sei noch auf die Verfahren von Nahnsen (Chem. Ztg. 11, 692) und von H. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1884, S. 34) verwiesen. Sehr genaue Vorschriften zur Bestimmung von Arsen in Kiesen, sowohl auf nassem wie auf trocknem Wege, geben Blattner und Brasseur (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 262; Lunges Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, S. 251).

3. Zinkblende.

Dieses Mineral ist jetzt das wichtigste Zinkerz. Vor Reduktion des Zinks muß man die Blende rösten, um sie in Zinkoxyd zu verwandeln, was man früher ohne Rücksicht auf Verwertung des Schwefeldioxyds tat, bis die Behörden aus Rücksicht auf die Schädigung der Umgebung durch den Hüttenrauch eine Abstellung dieses Übelstandes erzwangen. Ein Teil des entstehenden Schwefeldioxyds wird heutzutage auf flüssiges Schwefeldioxyd verarbeitet, wie wir im vierten Kapitel sehen werden; das meiste dient zur Darstellung von Schwefelsäure, und Blende ist jetzt eines der wichtigsten Rohmaterialien dieser Industrie. Die historische Entwickelung ihrer Verwertung wird im vierten Kapitel beschrieben werden.

Blende kommt in großen Mengen in Schlesien, Westfalen, Rheinland, Sachsen, Österreich, Belgien, Wales, auf der Insel Man, in Spanien, Italien, Frankreich und den Vereinigten Staaten vor und wird fast in allen diesen Ländern zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt.

Reine Zinkblende, ZnS, enthält 32,9 Proz. S und 67,1 Proz. Zn. Das gewöhnliche Erz ist natürlich immer unrein. Minor (Chem. Zeitschr. 1889, S. 1602) gibt folgende Analysen von rheinländischer Blende:

Schwefel	30,24	27,94	22,11	21,05
Zink als ZnS	22,73	27,14	34,46	31,16
„ in anderen Formen	5,03	4,75	5,83	6,65
Eisen	15,98	12,12	2,06	2,33
Gangart (durch Diff.)	21,02	27,02	35,54	38,84

Drasche fand in Blende aus Kärnten: ZnS 68,41 Proz., PbS 4,55 Proz., FeS_2 2,05 Proz., $ZnCO_3$ 2,40 Proz., $CaCO_3$ 8,93 Proz., $MgCO_3$ 10,62 Proz., Al_2O_3 0,63 Proz., Quarz u. s. w. 2,32 Proz. Genth in Blende aus Pennsylvanien: S 32,69 bis 33,06 Proz., Zn 66,47 Proz., Fe 0,38 Proz., Co 0,34 Proz. Jurisch (Schwefelsäurefabrikation, S. 61) gibt Analysen verschiedener in der chemischen Fabrik Rhenania verwendeter Blenden, mit Schwefelgehalt von 18,40 bis 32,20 und Zinkgehalt von 14,90 bis 50,22 Proz. Hänisch & Schröder (Chem. Ind. 1884, S. 118) geben den Schwefelgehalt schlesischer Blenden = 23 bis 37 Proz. an, bei ordinären 8 bis 21 Proz. S.

Nach direkter Auskunft von der chemischen Fabrik Rhenania vom Jahre 1902 wird dort meist Blende aus Westdeutschland, zum Teil aber auch aus anderen Weltgegenden abgeröstet, mit 20 bis 30 Proz., durchschnittlich 25 bis 28 Proz. Schwefel. Einen nachteiligen Einfluß des Eisengehaltes auf die Abröstung hat man dort nicht gefunden, wohl aber natürlich einen solchen des Kalkes, der sein Äquivalent an S als $CaSO_4$ zurückhält. Ein Bleigehalt wirkt nachteilig auf die Haltbarkeit der Ofensohlen; ein Teil des Bleis verflüchtigt sich mit etwas Silber und findet sich im Flugstaub, in den Türmen und Kammern wieder. Häufig findet sich Fluor und Quecksilber vor, welche bei der Röstung sich verflüchtigen und in den Konzentrationsapparaten schädlich wirken (s. später). Nach Prost und Lecocq (Chem. Centralbl. 1902, II, 163) wird in Belgien fluorhaltige Blende gar nicht verwendet, wo die Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation dienen sollen. An Quecksilber enthält die rheinische Blende nur 0,02 Proz., aber diejenige von Aviles in Asturien 0,135 Proz. Arsen kommt im allgemeinen in der Blende so wenig vor, daß man die daraus dargestellte Schwefelsäure meist als technisch arsenfrei bezeichnen kann. Nach anderen Quellen kommt in der Blende häufig Cadmium vor.

Die Produktion von Blende betrug 1890 in Preußen 362 464 Tons, 1889 in Belgien 12 376 Tons, 1887 in Frankreich und Algier 13 800 Tons, 1885 in Spanien 2488 Tons.

Analysen der Zinkblende. Der Schwefel wird nach der S. 56 beschriebenen nassen Methode bestimmt. In den Abbränden muß man dieselbe Methode anwenden, da die trockenen Methoden, z. B. die von Watson-

Lunge (S. 62) ganz falsche Zahlen liefern. Einzelheiten darüber und über die Nebenbestandteile der Zinkblende in Lunges Taschenb. f. Sodaindustrie und desselben Chem.-techn. Untersuchungsmethoden.

4. Andere Schwefelmetalle.

Der eigentliche Schwefelkies hat so gut wie gar keine anderweitige Verwendung als diejenige für Schwefelsäurefabrikation, und er wird fast ausschließlich speziell für diesen Zweck gefördert. In manchen Fällen kann allerdings der Röstrückstand auf Eisen oder Eisensalze verarbeitet werden, was aber immer Nebensache bleibt. Bei dem kupferhaltigen Schwefelkiese steht die Sache schon so, daß der Schwefelgehalt desselben nur einen Teil, aber allerdings einen wesentlichen Teil seines Wertes ausmacht. Wie die Preisverhältnisse des Kupfers stehen, würde die Verhüttung von daran so armen Erzen wie die, um welche es sich hier handelt, nicht lohnen, abgesehen von dem unerträglichen „Hüttenrauche" bei der unvermeidlichen Röstung, wenn der Grundpreis solcher Erze nicht ein sehr mäßiger wäre, und dies ist eben nur dadurch ermöglicht, daß die Schwefelsäurefabrikanten einen Teil des Preises bezahlen, was sie auch ganz gut können, da die kupferhaltigen Pyrite gewöhnlich gerade zu den gutartigsten gehören, was ihr Verhalten im Kiesofen betrifft, und sie dem Schwefelsäurefabrikanten im Verhältnisse ihres Schwefelgehaltes ebenso viel wert sind wie die besten kupferfreien Pyrite.

Anders steht es nun freilich mit den meisten anderen geschwefelten Erzen, welche in der Hüttenpraxis vorkommen, also früher der Zinkblende und noch heut dem Bleiglanz, den vielen gemischten Erzen, welche die obigen Mineralien neben Eisenkies und Kupferkies enthalten, den reicheren Kupferkiesen selbst und endlich den sogenanten „Hüttenprodukten" oder „Steinen", Bleistein, Kupferstein u. s. w. Auch diese bedürfen zu ihrer metallurgischen Verwertung einer Röstung, wobei sich schweflige Säure entwickelt; aber die Verhältnisse liegen dabei anders als bei einem guten Eisenkiese, ob derselbe einige Prozente Kupferkies enthalte oder nicht. Im allgemeinen sind alle diese Erze und Produkte viel ärmer an Schwefel als die gewöhnlichen guten Pyrite und sind schon darum schwieriger in solcher Weise zu rösten, daß die Röstgase nützlich verwendet werden können, weil die Wärmeentwickelung durch Verbrennung ihres eigenen Schwefels nicht mehr hinreicht, um den Prozeß lebhaft zu unterhalten. Es mußte eine äußere Veranlassung dazu kommen, um die betreffenden Hütten mächtiger anzuspornen, an eine Verwertung der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure zu gehen, und diese lag in den Verwüstungen, welche durch den „Hüttenrauch" in der Umgebung der Hütten weit und breit angerichtet wurden. Die dadurch verursachten Entschädigungsforderungen, Prozesse und Maßregeln der Behörden machten es schließlich den Hütten an sehr vielen Orten unmöglich, in der alten Weise fortzuarbeiten, und obwohl es anfangs den Anschein hatte, als könne man die schweflige Säure in diesem Falle gar nicht oder nur mit pekuniärem Verlust zu Schwefelsäure kondensieren, so ist doch die Technik dahin gelangt, für die meisten (wenn auch nicht alle) Fälle dieser Art die gestellte Aufgabe zu erfüllen,

wesentlich durch Konstruktion verbesserter Röstöfen, wovon im vierten Kapitel näher die Rede sein wird. Freilich kann man nicht behaupten, daß diese Aufgabe in ihrem vollen Umfange gelöst worden sei; der Erfolg ist wohl in den meisten Fällen nur ein teilweiser gewesen. In vielen Fällen, wo die Röstung eines einzelnen Erzes unmöglich mit Verwertung der schwefligen Säure hätte geführt werden können, hat man sich durch Gattierung desselben mit anderen geholfen, wie z. B. die Halsbrücker Hütte bei Freiberg Bleiglanz und Blende mit kiesigen Erzen zusammen röstet und aus den Röstgasen schon 1870 über 8000 Tonnen Schwefelsäure dargestellt hat; über die Produktion der Okerhütten s. u.

Was die als „Hüttenrauch“ entweichende schweflige Säure betrifft, so führt Leplay an (bei Percy, Metallurgy 1862, **1**, 337), daß in Süd-Wales jährlich gegen 46 000 Tonnen Schwefel als schweflige Säure in die Luft gingen. Daneben gehen aus diesen Hütten Arsen-, Fluor-, Blei- und Zinkverbindungen in die Luft, trotz aller Kondensationskammern u. dergl. In der Tat war damals die Umgegend von Swansea von allem Pflanzenwuchs fast entblößt, und auch in Freiberg bezahlten die Hütten noch 1864 über 55 000 Mark Entschädigung für durch sie bewirkten Schaden, während nach Einführung besserer Kondensationseinrichtungen 1870 nur noch 4783 Mark zu zahlen waren. Übrigens darf man nicht vergessen, daß schweflige Säure in quantitativ enormen Mengen, wenn auch in viel weniger konzentriertem Zustande, auch in allem Steinkohlenrauche und folglich in der Atmosphäre und dem Regenwasser (noch mehr im Schnee) aller großen Städte vorhanden ist, und daß keine noch so vollkommene „Rauchverbrennung“ diesen Übelstand beseitigen kann. Weit schädlicher als der durch hohe Schornsteine entweichende und dadurch bald verdünnte Rauch zeigt sich derjenige von Feldziegeleien, Koksöfen und ähnlichen Feuerungen, welche ihren Rauch in geringer Höhe über dem Boden ausstoßen.

Der englische Sodafabrikinspektor Fletcher hat berechnet, daß die zu St. Helens entweichenden Säuredämpfe folgende Beträge ausmachten:

Aus gewöhnlichen Feuergasen . .	800	Tons wöchentlich,
„ Kupferhütten	380	„ „
„ Glashütten	180	„ „
„ Sodafabriken	25	„ „

Genauere Angaben macht derselbe im 28. Alkali-Report (für 1891), S. 16, wo er die zu St. Helens in die Luft gehenden Säuremengen, als HCl berechnet, per Jahr wie folgt angibt:

	Tons	
Aus Kupfer- und Bleihütten. . .	11 480	
„ Glashütten	7 500	. . 19 313
„ Fabriken von Englischrot . .	338	
„ Kohlen ($1^1/_2$ Proz. von 1 040 000 Tons)		15 600
„ Chance-Claus-Verfahren		620
„ Bleikammern	173	. . 575
„ Sulfatöfen u. s. w.	402	
		36 108

Dies ist das Äquivalent von 72 216 Tons SO_3 oder 110 586 H_2SO_4, wozu die Schwefelsäure- und Sodafabriken nur 1½ Proz. beitragen. Diese Säuren werden auf einem Areal von etwa drei englischen Quadratmeilen abgegeben, so daß in St. Helens jede Quadratmeile das Äquivalent von 12 036 Tons Schwefel erhält, während London im Sommer nur 11 Tons, im Winter 44 Tons Schwefel erhält.

Ähnliche Berechnungen sind von Hasenclever gemacht worden (Chem. Ind. 1879, S. 225), der starke Beweise für den durch Steinkohlenrauch an sich angerichteten Schaden geliefert hat.

Im vierten Kapitel werden wir die verschiedenen Versuche zur Verwertung oder wenigstens Verdichtung der beim Rösten von Erzen entstehenden sauren Gase behandeln und werden hier nur die verschiedenen Klassen von Erzen und Hüttenprodukten aufzählen, welche zu „Hüttenrauch" Veranlassung geben, der auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann.

Von Zinkblende ist schon früher (S. 64) besonders die Rede gewesen.

Kupferkiese und Gemenge von solchen mit Zinkblende, Bleiglanz u. s. w. werden an verschiedenen Orten mit Benutzung der schwefligen Säure für Bleikammern in Schachtöfen (Kilns) geröstet. So z. B. in Chessy bei Lyon; in Oker am Harz; in Mansfeld; in Swansea. Auf der Altenauer Silberhütte im Oberbergamtsbezirk Clausthal wurden im Jahre 1872 4568 Zentner Schwefelsäure von 50° B. aus Kupferkiesen (und 6283 Zentner von 50° B. aus Bleistein) produziert (Wagners Jahresber. 20 [1874], 276). In Freiberg sind zwei Hütten: die Muldener und Halsbrücker Hütte, welche in ähnlicher Weise arbeiten, jedoch nur die schwefelreicheren Erze und Hüttenprodukte auf Schwefelsäure benutzen.

Durch die Güte des Herrn Geh. Bergrat Dr. Bräuning habe ich folgende Mitteilungen über die zu Oker verarbeiteten Materialien erhalten. Die Erze sind:

	Stufferz Tons	Schliech Tons	Summa
Kupfererze Nr. 1	1 205	895	2 100
" " 2	4 095	88	4 183
" " 3	1 417	73	1 490
Melierte Erze	7 916	3770	11 686
Kiesiges Bleierz	805	64	869
Kupferstein	6,288	—	6 288
Bleistein	3 377	—	3 377
Spurstein	—	1620	1 620
	25 103	6510	31 613

Zusammensetzung dieser Materialien:

	Kupfererz			Mel. Erz	Kiesiges Bleierz	Kupferstein	Bleistein	Spurstein
	1	2	3					
Cu	17,70	9,70	4,75	4,60	1,05	30,47	18,20	64,38
Fe	23,00	30,40	33,50	12,40	24,50	24,80	21,70	8,93
Zn	9,50	5,80	4,90	21,50	15,50	8,75	15,00	1,34
Pb	3,70	2,40	1,75	10,05	6,75	5,80	7,10	2,95
S	32,00	36,00	40,5	24,00	34,00	18,70	17,00	20,70

Die jährliche Säuregewinnung in Oker beträgt 21 000 Tons von 50° B., wozu fünf Kammersysteme von zusammen 19 656 cbm dienen, d. h. 1068,38 kg Säure 50° B. pro Kubikmeter Kammerraum. Die Röstgase halten 4 bis 5 Proz. SO_2.

Spuren von Quecksilber, Kadmium, Thallium und Selen sind teils in den Erzen, teils in den daraus erhaltenen Zwischenprodukten nachgewiesen worden.

Am geeignetsten für die Fabrikation der Schwefelsäure sind, abgesehen von den reinen Schwefelkiesen, die „ordinären Erze“, welche den Schwefel vorzugsweise als FeS_2 enthalten; weniger günstig sind die melierten Erze wegen ihres Gehaltes an Bleiglanz, sowie die reichen Kupfererze wegen des hohen Kupferkiesgehaltes. Von den Bleierzen sind nur die reichlich mit Schwefelkies durchsetzten brauchbar für die Schwefelsäurefabrikation. Der Schwefelgehalt der zu Oker verarbeiteten Erze schwankt zwischen 20 und 40 Proz. und beträgt im Mittel 30 Proz., wobei jedoch zu bemerken ist, daß der Schwefel des Bleiglanzes als vollständig unwirksam für die Schwefelsäurefabrikation anzusehen ist; nicht viel günstiger gestaltet sich dies Verhältnis bei vorherrschendem Kupferkies, da dieser einmal weniger konzentrierte Gase liefert und zweitens bei der Röstung dekrepitiert und zu Pulver zerfällt. Wenn jedoch der Kupferkies nicht mehr als 35 Proz. vom Schwefelkies ausmacht, so schadet er nichts. Ähnlich, aber etwas günstiger verhält sich die Blende; Bleierze, welche 35 Proz. Blende neben 25 Proz. Schwefelkies enthalten, geben noch für den Kammerbetrieb ganz geeignete Gase.

Die erste Schwefelsäurefabrik zu Oker wurde im Jahre 1841 erbaut; jetzt existiert dort eine der umfangreichsten Produktionen von Schwefelsäure in ganz Deutschland, nämlich 14 Kammersysteme mit 22 500 cbm Inhalt.

Bleiglanz wird bis jetzt wohl nirgends in der Weise verhüttet, daß man seinen Schwefel als Schwefelsäure ausbringt. An und für sich enthält reinster Bleiglanz nur 13,4 Proz. Schwefel, geht aber beim Rösten in Bleisulfat über und verliert erst in stärkster Weißglut einen Teil seines Schwefels als schweflige Säure; obendrein sind die metallurgischen Prozesse, denen er unterworfen wird, nicht der Art, daß andere als sehr arme Gase daraus resultieren könnten. Dieser Gegenstand ist ausführlich von Bode in

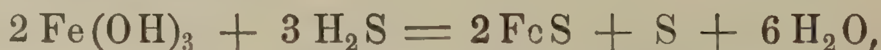
seinen „Beiträgen zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation“, Berlin 1872, S. 32 bis 33, S. 63 bis 71, erörtert worden, wobei er zu dem Resultate kommt, daß selbst in Mengungen von Bleiglanz mit kiesigen Erzen der Gehalt an ersterem nicht über 18 bis 20 Proz., oder 16 bis 17 Proz. Blei, steigen dürfe, wenn man sie noch mit Vorteil in Röstöfen für Schwefelsäure soll abrösten können.

Kupferrohstein wird namentlich im Mansfeldschen auf Schwefelsäure geröstet. Ein solcher aus 34 Proz. Kupfer, 28 Proz. Eisen und 28 Proz. Schwefel bestehend, gibt nach *Bode* 5 1/2 Vol.-Proz. schweflige Säure in den Röstgasen und ebenfalls eine hinreichend hohe Temperatur, um mit dem Gloverturm arbeiten zu können. In vielen Fällen ist es aber bis jetzt nicht gelungen, Kupferstein mit Verwertung der schwefligen Säure zu rösten.

Bleistein wird in Freiberg und im Unterharz, wohl auch anderwärts, zur Schwefelsäurefabrikation verwendet und zu diesem Zwecke in großen, weiten Schachtöfen von 12 1/2 Tonnen Inhalt geröstet. Der Stein verliert dabei die Hälfte seines Schwefelgehaltes und gibt Gase, welche ungefähr 4 bis 6 Proz. (nach *Bode* 5 bis 5 1/2 Proz.) schweflige Säure enthalten. Die Temperatur ist dabei noch immer so hoch, daß man dabei, nach *Bode*, noch mit dem Gloverturm arbeiten kann. In den meisten Fällen (z. B. im Oberharz) ist eine nützliche Verwendung des Schwefels von bleiischen Erzen und Hüttenprodukten noch nicht möglich geworden.

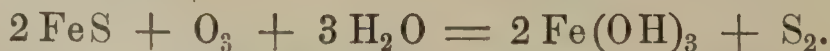
5. Nebenprodukte von anderen Fabrikationen (Gasschwefel, Schwefelwasserstoff u. s. w.).

Gasschwefel, d. h. die bei der Reinigung des Leuchtgases mit *Eisenhydroxyd* erhaltene schwefelreiche Masse (häufig auch *Lamingsche Masse* genannt, welche eigentlich etwas anderes ist und heutzutage fast gar nicht mehr angewendet wird), wird an vielen Orten zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Dieser Schwefel stammt im Grunde auch von Pyriten, nämlich denjenigen, welche der Steinkohle beigemengt sind (vergl. S. 67) und bei deren trockener Destillation dem dabei produzierten Leuchtgas einen Schwefelgehalt, größtenteils in Form von Schwefelwasserstoff, mitteilen. Die Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff geschieht fast in allen größeren Fabriken nach dem Verfahren von *F. C. Hills*, patentiert 1857, nämlich durch eine Mischung von Eisenhydroxyd mit Sägemehl. Dabei entsteht Einfach-Schwefeleisen neben Wasser und Schwefel nach der Gleichung



$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = 2\,FcS + S + 6\,H_2O,$$

und wenn die untätig gewordene Reinigungsmasse der Luft ausgesetzt wird, so geht sie wiederum in Eisenhydroxyd mit weiterer Abscheidung von Schwefel über nach der Gleichung



$$2\,FeS + O_3 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + S_2.$$

Das so regenerierte, allerdings mit Schwefel gemischte Eisenhydroxyd

wird von neuem in den Reinigungskästen angewendet und auf diese Weise 30- bis 40 mal abwechselnd gebraucht und regeneriert, bis sich der Schwefel darin so weit angehäuft hat, daß die Mischung nicht mehr genügend wirkt; sie wird alsdann durch frische Masse ersetzt, und die unbrauchbar gewordene an die Schwefelsäurefabriken abgegeben.

Nach Phipson enthält eine solche Masse ungefähr:

Wasser	14	Proz.
Schwefel	60	"
Organische Substanz, unlöslich in Alkohol	3	"
" " löslich in Alkohol (Ferrocyancalcium, Rhodancalcium, Rhodanammonium, Salmiak, Kohlenwasserstoffe)	1,5	"
Ton und Sand	8	"
Calciumkarbonat, Eisenoxyd u. s. w.	13,5	"
	100	Proz.

Durch heißes Wasser kann man die Ferrocyan- und Rhodanverbindungen, neben Salmiak, ausziehen und die zur Trocknis eingedampfte Lösung durch Alkohol in zurückbleibendes Ferrocyancalcium und sich lösende Rhodanverbindungen (neben Chlorammonium) zerlegen.

Wenn die Masse nicht von Cyanverbindungen befreit wird, so können diese, nach dem englischen amtlichen Alkali-Report, No. 31, p. 89 schlimme Störungen im Kammerbetriebe veranlassen.

Nach genaueren Analysen von Davis [Chem. News 29, 30 (1874)] enthielten drei Proben von gebrauchtem Eisenoxyd:

	I.	II.	III.
Schwefel	64,376	62,358	67,956
Eisenhydroxyd	14,421	17,112	15,335
Unlösliches	11,052	5,099	8,304
Feuchtigkeit	2,079	5,387	3,900
Kalk (als CaS)	2,399	—	—
Sägemehl	2,470	1,776	1,002
Calciumkarbonat	—	5,135	3,006
Rhodanammonium	2,662	1,324	1,102
Chlorammonium, Cyanammonium	0,605	—	—
Ferrocyanammonium	—	1,663	—
Berliner Blau	Spur	0,366	Spur
	100,064	100,220	100,605

Diese Muster scheinen von gefälltem Eisenhydroxyd herzurühren, nach den weiteren Analysen von Davis in Chem. News 36, 189 zu schließen, worin auch auf teerige Substanzen Rücksicht genommen ist (s. umstehende Tabelle).

Man sieht aus diesen Analysen, erstens, daß es besser ist, die Masse

erst mit Wasser auszuziehen, um die Ammoniakverbindungen zu entfernen, welche an sich wertvoll sind, und andererseits, wenn sie in den Gloverturm und die Kammern gelangen, eine große Menge salpetrige Säure zerstören würden; zweitens, daß man in manchen Fällen erhebliche Mengen von Calciumkarbonat vorfindet, welches in den Gasfabriken durch absichtlich oder fehlerhaft zugesetzten Kalk hineinkommen kann und natürlich eine äquivalente Menge von Schwefel in Form von Gips binden wird. In der Tat enthielt auch eine Probe des nach dem Abrösten bleibenden Rückstandes

Unlösliches	33,386
Eisenoxyd	52,399
Calciumsulfat	13,315
Schwefel	0,200

Man muß denjenigen Verunreinigungen, welche durch Bindung von Schwefelsäure einen Verlust verursachen, sowie der an Basen gebundenen Schwefelsäure, die ja auch keinen Nutzen bringt, in der Analyse Rechnung tragen. Man hat dies, nach Davis, früher durch Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, Verdunsten der Lösung, Schmelzen und Wägen des Schwefels getan; dabei ist aber die Anwesenheit der teerigen Substanz eine Fehlerquelle, und Davis macht jetzt die Bestimmung durch Verbrennung des Schwefels im Luftstrome in einer Verbrennungsröhre von böhmischem Glase, Einleiten der gebildeten schwefligen Säure in einen Absorptionsapparat, welcher mit Normal-Jodlösung gefüllt ist, und Rücktitrieren des nicht verbrauchten Jods mit Natriumthiosulfat (Chem. News **36**, 190; also ähnlich wie Mixter und Zulkowsky, S. 59).

	Rückstände, herrührend von			
	präzipit. $Fe(OH)_3$	Rasen-eisenerz	Eisenvitriol	„Schlechte Oxyde"
Eisenhydroxyd	17,74—19,36	15,96—26,42	5,04— 6,84	8,72—20,40
Sägespäne	1,98— 4,72	1,14— 3,72	1,04— 3,24	2,16— 9,76
Calciumkarbonat	0 — 1,04	0 — 1,73	0	0 —10,36
Ammoniumrhodanür	1,99— 2,74	0,94— 1,93	1,98— 3,41	1,18— 4,72
Ammoniumferrocyanür	Spuren	Spur— 0,21	0,27— 0,64	Spur— 0,44
Teerige Substanzen	0,72— 1,22	0,92— 1,14	0,72— 1,18	0,55— 1,04
Schwefel	62,44—67,18	48,76—57,44	48,76—55,74	32,42—42,16
Unlösl. in verd. H Cl	3,66— 5,47	9,74—11,42	7,82—12,68	12,12—20,71
Berliner Blau	—	Spur— 0,17	Spur— 1,74	Spur— 0,64
Calciumsulfat	—	—	Spur— 1,43	0 — 3,23
Ammoniumsulfat	—	—	12,78—16,72	0 — 1,14
Feuchtigkeit (d. Differenz)	4,72— 5,76	7,22—10,82	7,98— 9,22	7,49—33,41

Das Abrösten dieses Gasschwefels findet gewöhnlich in Plattenöfen, ähnlich wie sie für Pyritschliech gebraucht werden, statt; sie werden später näher

beschrieben werden. Schon 1861 wurden zu Barking Creek an der Themse 2180 Tons davon verbraucht, aber man hätte noch viel größere Quantitäten davon erzielen können, denn nach A. W. Hofmann (Report 1862, S. 15) wurden schon damals mindestens 10000 Tons Schwefel im Londoner Leuchtgase entwickelt.

Nach neueren Nachrichten von Herrn Davis (1902) wird in England nicht gerade viel Gasschwefel verbraucht; die daraus gemachte Säure wird als „brimstone acid" verkauft (d. h. eigentlich Säure aus sizilianischem Rohschwefel).

Auch in Frankreich hatte sich um 1862 die Verwendung des aus den Gasfabriken stammenden Schwefels schon in großartigem Maßstabe verbreitet; die der Gesellschaft von St. Gobain gehörige Fabrik in Aubervilliers benutzte nur solchen; ferner tun dies Seybel & Co. in Liesing und Kunheim in Berlin (Wagners Jahresber. **10** [1864], 153; Hasenclever a. a. O. [1875], S. 167).

Die rationelle Behandlung der Gasreinigungsmasse zur Gewinnung von Ammoniaksalzen, Ferrocyaniden und Rhodansalzen ist in Lunge und Köhlers „Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks", 4. Aufl., II, S. 223 beschrieben. Hier sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß eine ganz vollständige Entfernung der Ammoniaksalze nicht leicht möglich ist, und daß deshalb besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden sollten, um nicht durch die Reaktion von NH_3 auf N_2O_3 Verluste zu erleiden, wie wir im 6. Kapitel sehen werden.

Der im Sodarückstande in Gestalt von Schwefelcalcium enthaltene Schwefel ist schon oft als Material zur Schwefelsäurefabrikation vorgeschlagen worden, wobei er fast immer zunächst in Gestalt von Schwefelwasserstoff frei gemacht wird. Das einzige erfolgreiche Verfahren dieser Art, dasjenige von Chance, gehört in den Bereich der Sodafabrikation und kann nicht in diesem Bande erörtert werden; nur die Vorrichtungen zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs werden im nächsten Kapitel beschrieben werden.

Bornträger (Deutsch. P. Nr. 15757) will die gelben Laugen vom Sodarückstande mit gemahlenen, nassen Kiesabbränden behandeln, den niedergeschlagenen Schwefel und das Schwefeleisen abfiltrieren, trocknen und in Etageöfen verbrennen. [Eisenoxyd in dieser Form ist ein sehr ungenügendes Reagens zur Entfernung des Schwefels aus gelben Laugen u. dergl.]

Ein anonymer Erfinder hat zur Lösung einer Preisaufgabe der Mülhausener Industriegesellschaft den Vorschlag gemacht, Schwefelwasserstoff durch in Wasser suspendiertes Eisenhydroxyd zu absorbieren, den Rückstand durch eine Filterpresse zu schicken, zu trocknen und auf Etagenöfen zu verbrennen. Wyß (Bull. Soc. ind. Mulh. 1890, p. 281) hat gezeigt, daß dieser Vorschlag weder neu noch irgend aussichtsreich ist.

Der bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak entstehende Schwefelwasserstoff wird häufig zur Schwefelsäurefabrikation verwendet (vergl. Lunge und Köhlers Steinkohlenteer und Ammoniak II, S. 221), jedoch nur ausnahmsweise, da er zu sehr mit anderen Gasen verunreinigt und dabei von sehr ungleicher Konzentration ist, so daß seine Verarbeitung auf

Schwefelsäure meist keinen Vorteil bringt. Dasselbe gilt von den meisten anderen Fällen, in denen Schwefelwasserstoff als ein Nebenprodukt entsteht.

Schweflige Säure entsteht als lästiges Nebenprodukt bei vielen anderen Fabrikationsprozessen als von den schon behandelten, und auch hierbei ist öfters ihre direkte oder indirekte Umwandlung in Schwefelsäure vorgeschlagen worden. Die speziellen Fälle, in denen dies versucht worden ist, werden im vierten Kapitel behandelt werden.

6. Chilisalpeter.

Chilisalpeter ist ein etwas verunreinigter Natronsalpeter (Natriumnitrat), dessen Eigenschaften im reinen Zustande zuerst beschrieben werden sollen.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, besteht aus

$$\begin{array}{lrr} \frac{1}{2}(Na_2O) = & 31,05 & 36,47 \text{ Proz.} \\ \frac{1}{2}(N_2O_5) = & 54,04 & 63,53 \quad \\ \hline & 85,09 & 100,00 \quad " \end{array}$$

Härte 1,5 bis 2; Volumgewicht 2,09 bis 2,39. In großen Kristallen farblos durchsichtig, glasglänzend, in kleinen Kristallen weiß und undurchsichtig. Die Kristalle sind Rhomboeder mit den Winkeln 106° 30′ und 73° 30′. Schmelzpunkt 316 bis 319° (Carnelly, J. Chem. Soc. 1878, 2, 277); bei Rotglut zerfällt es in Natriumnitrit und Sauerstoff. Sein Gemisch mit Kohle brennt beim Erhitzen unter Funkensprühen ab. Es hat einen kühlenden, bitteren Geschmack. An der Luft ist es in ganz reinem Zustande beständig, aber wenn es nur ganz wenig mit Chloriden verunreinigt ist, zieht es Wasser an und wird feucht. Es ist leicht löslich in Wasser, mit bedeutender Temperaturerniedrigung. 1 Tl. $NaNO_3$ braucht nach Marx 1,58 Tle. Wasser bei — 6°, 1,25 Tle. bei 0°, 0,46 Tle. bei 119° zur Lösung. Nach Kopp braucht bei 18,5° 1 Tl. $NaNO_3$ 1,14 Tle. Wasser, oder 100 Tle. Wasser lösen 87,72 Tle. des Salzes. Durch Gegenwart von Chlornatrium wird die Löslichkeit vermindert.

(Tabelle siehe nebenstehend.)

Natriumnitrat kommt an vielen Orten in kleineren Mengen vor; aber die einzigen großen Lager, welche die Welt mit dieser Ware versorgen, befinden sich an der Westküste von Südamerika, in einem früher zu Peru und jetzt zu Chile gehörigen Landstriche.

Dieses Vorkommen und die darauf gegründete Industrie sind namentlich in verschiedenen Mitteilungen von Langbein beschrieben worden (Wagners Jahresber. 1871, S. 300; 1872, S. 290; 1879, S. 380); auch von Billinghurst, von dessen (spanisch geschriebenem) Buche Darapsky in der Chem.-Zeitschr. **11**, 752 einen Auszug gibt; vergl. auch einen amerikanischen Konsularbericht im J. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 664. Ferner Buchanan (ebendas. 1893, S. 128) und Behrend (Zeitschr. deutsch. Ingen. 1899, S. 1199; Fischers Jahresber. 1899, S. 406).

Die Salpeterlager finden sich hauptsächlich in der Provinz Tarapacá, zwischen 68° 15′ und 70° 18′ geographischer Länge und 19° 12′ und 21° 18′ 30′

Löslichkeitstabelle nach Gerlach bei 20°.

Proz. $NaNO_3$	Volumgewicht	Proz. $NaNO_3$	Volumgewicht	Proz. $NaNO_3$	Volumgewicht
1	1,0065	18	1,1260	35	1,2679
2	1,0131	19	1,1338	36	1,2770
3	1,0197	20	1,1418	37	1,2863
4	1,0264	21	1,1498	38	1,2958
5	1,0332	22	1,1578	39	1,3055
6	1,0399	23	1,1659	40	1,3155
7	1,0468	24	1,1740	41	1,3255
8	1,0537	25	1,1822	42	1,3355
9	1,0606	26	1,1904	43	1,3456
10	1,0676	27	1,1987	44	1,3557
11	1,0746	28	1,2070	45	1,3659
12	1,0817	29	1,2154	46	1,3761
13	1,0889	30	1,2239	47	1,3864
14	1,0962	31	1,2325	48	1,3968
15	1,1035	32	1,2412	49	1,4074
16	1,1109	33	1,2500	50	1,4180
17	1,1184	34	1,2589		

südlicher Breite; auch etwas weiter südlich, besonders bei Antofagasta und Taltal. Sie sind 1821 von Mariano de Rivero entdeckt und seit 1830 ausgebeutet worden. Die Salpeterzone befindet sich in einer Höhe von 1100 m über dem Meeresspiegel. Die gesamte Oberfläche derselben wird von Billinghurst auf 21 212 Estacas (etwa 60 000 ha) und die daraus gewinnbare Menge von Natronsalpeter auf 1980 Millionen spanische Zentner angeschlagen. Das salpeterhaltige Gestein, Caliche genannt, findet sich in Schichten von 0,25 bis zu 1,5 m Mächtigkeit, die nur in seltenen Fällen zu Tage treten. Das darüber liegende Gestein (costra) hat eine Dicke von 1/2 bis 2 m und besteht vorzugsweise aus einem harten Konglomerat von Sand, Feldspat, Phosphaten und anderen Mineralien. Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; es enthält 48 bis 75 Proz. Natriumnitrat, 20 bis 40 Proz. Chlornatrium und wechselnde Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat, Magnesiumchlorid u. s. w., sowie unlösliche Erdteile und organische Substanzen (Guano). Es wird zuerst auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Diese sind teils offene viereckige Behälter, teils (und besser) geschlossene eiförmige Kessel mit zwei beweglichen Deckeln, oben zum Einfüllen des Caliche, unten zum Entleeren des Rückstandes. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden; die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial ganz, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und wurden früher stets durch direkten, unter dem falschen Boden einströmenden Dampf erhitzt. Nach 1 1/4 bis 2 1/2 Stunden wird die dann genügend mit Salpeter gesättigte Flüssigkeit in Klärbottiche abgelassen; aus diesen fließt sie nach mehrstündiger Ruhe in einen zweiten Klärbottich, wo sie durch halbstündige Ruhe noch mechanisch

suspendiertes Kochsalz absetzt, und gelangt dann in flache Kristallisiergefäße. Der Rückstand aus dem Siedekessel, der noch 15 bis 35 Proz. Natronsalpeter enthält, wird entweder sofort entleert oder noch einmal mit frischem Wasser ausgekocht. Die in den Kristallisiergefäßen abgeschiedenen Kristalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer großen, dem Luftzuge ausgesetzten Fläche in Schichten von 30 bis 50 cm Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet. Die Gesamtkosten des Natronsalpeters bis zur Einfuhr nach europäischen Häfen sollen sich nach Langbein im Jahre 1871 auf 8,90 Mark pro Zentner belaufen haben, was bei dem damaligen Durchschnittspreise von 12 Mark (zeitweise ist derselbe bis 16 Mark und höher gegangen) einen schönen Nutzen ließ; heut ist sowohl der Gestehungs- wie der Verkaufspreis viel niedriger (vergl. S. 77).

Die oben beschriebene Art der Auflösung durch direkte Dampfeinströmung ist neuerdings durch geschlossene Dampfschlangen u. dergl. ersetzt worden; zugleich wird auf 120 bis 150° erwärmte Luft vermittelst Injektoren durch die Flüssigkeit gepreßt, um die Verdampfung zu vermehren. Auf diesem Wege erhält man stärkere und zugleich reinere Laugen, indem die Menge des Chlornatriums dieselbe in den stärkeren wie in den schwächeren Laugen ist.

Analysen von roher Salpetererde.

	Caliche				Costra
	a	b	c	d	e
Natriumnitrat	70,62	60,97	51,50	49,05	18,60
Natriumjodat	1,90	0,73	—	—	—
Natriumjodid	—	—	Spuren	Spuren	—
Natriumchlorid	22,39	16,85	22,08	29,95	33,80
Natriumsulfat	1,80	4,56	8,99	9,02	16,64
Kaliumchlorid	—	—	8,55	4,57	2,44
Magnesiumchlorid	—	—	0,43	1,25	1,62
Magnesiumsulfat	0,51	5,88			
Calciumsulfat	0,87	1,31			
Calciumkarbonat	—	—	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure und Eisenoxyd	—	—	0,90	2,80	3,00
Unlösliches	0,92	4,06	6,00	3,18	20,10
Wasser	0,99	5,64			
	100,00	100,00			

Die Analysen a und b (a weißer, b brauner Caliche) rühren von Machattie her (Chem. News 1875, **31**, 263), sind aber einigermaßen verdächtig, einmal wegen völliger Abwesenheit von Kaliumsalzen, zweitens wegen des höchst unwahrscheinlich hohen Gehaltes an Natriumjodat. Dies ist um so auffallender, als Machattie zu gleicher Zeit angibt, daß der Durchschnittsgehalt von fünf Proben Mutterlauge 0,56 Proz. Jod, gleich 0,873 Proz. Natriumjodat, ergeben habe, was eher der Wahrheit näher kommen mag. Die Analysen c, d und e stammen von V. L'Olivier (Compt. rend., 26. Oktober 1875).

Das aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters gewonnene Jod bildet jetzt eine der Hauptquellen dieses Stoffes. Beckurts (Arch. d. Pharm. **224**, 333; Techn. Jahresber. 1886, S. 305) und viele andere fanden in allen Sorten von Chilisalpeter kleine Mengen von chlorsauren und überchlorsauren Salzen.

Ein neues Lager von Natriumnitrat ist in Kolumbien aufgefunden worden (J. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 1001). Es befindet sich etwa 100 km entfernt von San Juan de la Cienaga und war bis dahin auf einem Bezirke von 75 qkm nachgewiesen worden. Es hat eine Mächtigkeit von 30 cm bis 3 m, hält durchschnittlich 11 bis 12 Proz. $NaNO_3$, daneben Calciumkarbonat, Calciumsulfat und Silikate. Eine Schätzung des zu gewinnenden Nitrats hat eine Menge von über 7 Mill. Tonnen ergeben, wovon aber im Handel noch nichts erschienen ist. Von einem anderen, angeblich sehr reichhaltigen Lager in Texas wird in Chem. Ind. 1902, S. 265 berichtet.

Ein großes Lager von Kalisalpeter ist bei Cochabamba in Bolivien gefunden worden (Sacc, Compt. rend. **99**, 84). Es besteht aus 60,7 Proz. Kaliumnitrat, 30,7 Proz. Borax, etwas Kochsalz und 8,6 Proz. organischer Substanz. Wenn man die Salzmasse in heißem Wasser auflöst und abkühlen läßt, so kristallisiert reiner Kalisalpeter aus. Der Untergrund enthält große Mengen von Ammoniumkarbonat und Schwefelammonium, Borax, Phosphaten und fossilen Knochen, so daß man annehmen darf, das Lager sei durch die Zersetzung von enormen Mengen vorweltlicher Tiere entstanden. Vermutlich bildeten sich gleichzeitig Kalium- und Natriumnitrat, von denen das erstere durch Kapillarität an die Oberfläche geriet, während das letztere durch den Regen ausgewaschen und in der Nähe der Küste in Form der allbekannten Lager von Chilisalpeter (Caliche) abgesetzt wurde. Diese Hypothese, betreffend die Bildung der Salpeterlager, widerspricht allerdings der sonst ziemlich allgemein angenommenen von Nöllner (Wagn. Jahresber. 1868, S. 290), wonach durch Stürme gewaltige Mengen von Seetang in jene damals viel tiefer liegende Bucht geworfen worden seien, und der Stickstoffgehalt des Tanges bei seiner langsamen Oxydation Veranlassung zur Bildung von Natriumsalpeter gegeben habe. Dafür spricht der konstante Gehalt des Caliche an Jod, das Vorherrschen der Westwinde in jener Gegend, die Regenlosigkeit derselben, welche das Auswaschen des gebildeten Salpeters verhindern mußte, und die bekannte allmähliche Erhebung jener ganzen Küste über den Meeresspiegel.

Statistische Angaben über den Handel mit Chilisalpeter in früheren Jahren finden sich in der 2. Aufl. I, 66, 67 und 816. Hier seien nur die Zahlen für den Verbrauch von Chilisalpeter in den letzten Jahren angegeben.

	1898 Tons	1899 Tons	1900 Tons	1901 Tons
England	132 500	121 000	126 000	118 000
Deutschland und andere europ. Länder	904 500	981 000	1 026 000	1 036 000
Vereinigte Staaten	125 000	133 000	170 000	192 000
Andere Länder	16 000	25 000	28 000	18 000
Zusammen	1 178 000	1 260 000	1 350 000	1 364 000
Preis in Liverpool am 31. Dezember		7 s. 9 d.	8 s. 6 d.	9 s. —.

Beim Ausschütten des Chilisalpeters aus den Säcken bleibt immer eine nicht unbedeutende Menge des stets feuchten Salzes daran hängen, was nicht nur Verlust verursacht, sondern auch die Säcke unbrauchbar und zugleich höchst feuergefährlich macht. Man tut daher gut, die Säcke mit heißem Wasser auszulaugen und dann zu trocknen; die Lösung dampft man auf ein kleines Volum ein und läßt kristallisieren. In der Mutterlauge bleiben immer sehr viel Chloride, was dafür spricht, daß die Zerfließlichkeit des Natronsalpeters nicht ihm selbst, sondern dem beigemengten Magnesium- oder Calciumchlorid zukommt, da gerade nur das feuchteste Salz an den Säcken hängen bleiben wird. Die gewaschenen und getrockneten Säcke sollten nicht in größeren Mengen aufbewahrt werden, da sie sehr leicht brennbar sind.

Zusammensetzung des Chilisalpeters.

R. Wagner fand im käuflichen Natronsalpeter (Jahresber. f. 1889, S. 248):

Natriumnitrat	94,03
Natriumnitrit	0,31
Chlornatrium	1,52
Chlorkalium	0,64
Natriumsulfat	0,92
Natriumjodat	0,29
Chlormagnesium	0,93
Borsäure	Spuren
Wasser	1,36
	100,00

Der nach England eingeführte Natronsalpeter, wie ihn die Schwefelsäurefabrikanten verwenden, ist, nach vielen Analysen des Verfassers, viel reiner als obiges Muster. Gewöhnlich garantieren die Verkäufer in England mindestens ein Maximum von 5 Proz. „Refraktion", das heißt Gesamtgehalt aller fremden Bestandteile, inklusive Wasser; häufig aber 4 und selbst $3^1/_2$ Proz. Refraktion. In der Tat würde ein englischer Schwefelsäurefabrikant einen Salpeter mit über 3 Proz. Chloriden, wie der von Wagner analysierte, ganz zurückweisen, weil man mehr als höchstens 1 Proz. darin für unstatthaft hält; die daraus entstehende Salzsäure gibt natürlich mit der Salpetersäure Chlor und seine Verbindungen mit Stickoxyden, und führt zu einem Verlust an den letzteren. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Natronsalpeters „für chemische Fabriken" dürfte in England sein:

96	Natriumnitrat (inklusive Nitrit, Jodat u. s. w.
0,5	Chloride (berechnet als $NaCl$),
0,75	Sulfate (berechnet als SO_4Na_2),
2,75	Feuchtigkeit.

Über Perchlorat vergl. S. 77 und 79.

Gilbert (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 495) macht darauf aufmerksam, daß im Chilisalpeter immer Kalisalpeter vorkomme und stets vorgekommen sei, weshalb der in neuester Zeit erhobene Warnungsruf dagegen

unbegründet sei, daß man den Chilisalpeter auf Grund der Bestimmung des Nichtsalpeters [der „Refraktion"] kaufe und dabei zum Teil KNO_3 für das an Stickstoff reichere $NaNO_3$ erhalte. Der Gehalt an KNO_3 überschreite sehr selten 5 Proz. und die dadurch entstehende Verminderung des Stickstoffgehaltes werde durch den höheren Wert des Kalis für die Landwirtschaft mehr als aufgewogen. Die alte Differenzmethode werde mit Bestimmtheit von den Produzenten festgehalten und sei praktisch sehr nützlich, sogar besser als die einfache Stickstoffgarantie von 15,5 Proz., welche die landwirtschaftlichen Versuchsanstalten verlangen. Jones (ebend. S. 698) erwähnt, daß zeitweise auch kalireichere Sorten im Handel vorkämen, die aus dem Kielwasser der Salpeterschiffe gewonnen werden, aber nur in geringer Menge.

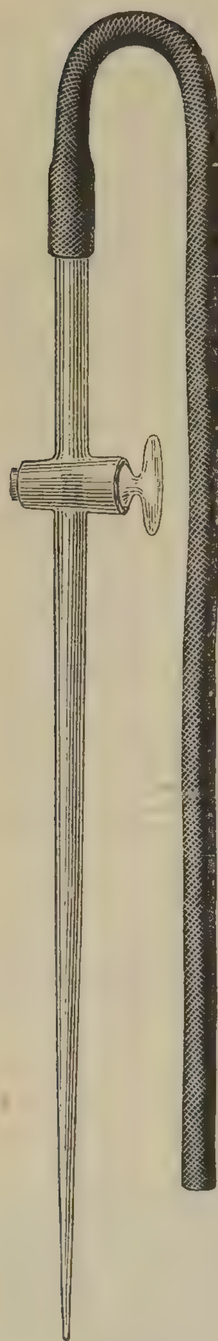
[Bei diesen Diskussionen ist nur der Standpunkt der Landwirtschaft wahrgenommen worden, für welche das Kali allerdings von Nutzen ist. Der Schwefelsäure- oder Salpetersäurefabrikant hingegen hat von dem Kali nicht den mindesten Nutzen, und für ihn hat in der Tat nur die Stickstoffbestimmung einen Wert, wie ich schon in der Chem. Ind. 1883, S. 369 betont habe; vergl. unten. Die längst geübte Gewinnung von Salpeter aus dem Kielwasser der Salpeterschiffe ist in neuester Zeit in England als etwas Neues patentiert worden!]

Poelsch (D. R.-P. Nr. 125 206) gibt eine Methode an, um das in den Mutterlaugen der Salpeterfabrikation sich anhäufende $NaClO_4$ durch Abkühlung auf 0^0 zu entfernen.

Analyse des Chilisalpeters.

Die Handelsanalytiker bestimmen den Gehalt des Salpeters meist nur indirekt. Man trocknet 10 g in einem Porzellanschälchen scharf aus, wägt wieder, löst auf, bestimmt, wenn nötig, den Lösungsrückstand, verdünnt auf ein bestimmtes Volum und bestimmt in aliquoten Teilen der Lösung Chlor und Schwefelsäure auf bekannte Weise. Die Summe von Feuchtigkeit, unlöslichem Rückstand, Chlornatrium und Natriumsulfat wird die „Refraktion" genannt und der Rest als reines Natriumnitrat angesehen. Dies kann indessen zu erheblichen Irrtümern führen, wenn z. B. die Ware etwas Kaliumnitrat enthält. Ein Fall dieser Art, wobei ein Irrtum von 2 Proz. verursacht wurde, ist vom Verfasser auf Grund von Mitteilungen von Herrn Stroof in Griesheim beschrieben worden (Chem. Ind. 1883, S. 369). Das Perchlorat verursacht ebenfalls einen Fehler bei dieser Methode. Es versteht sich von selbst, daß der Käufer zu seinem Rechte nur durch eine wirkliche Bestimmung der Salpetersäure kommt. Aber die Interessen der Importeure und Händler liegen eben anders. Nach Fischers Jahresber. 1899, S. 407 bestehen die Hamburger Importeure auf der „indirekten" (d. h. durchaus irreführenden) Analyse und wollen das Perchlorat als Nitrat gerechnet sehen.

Über Bestimmung des Perchlorats vergl. Lunges Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I, 283 ff. und Dupré, J. Soc. Chem. Ind. 1902, 825.


Fig. 8.

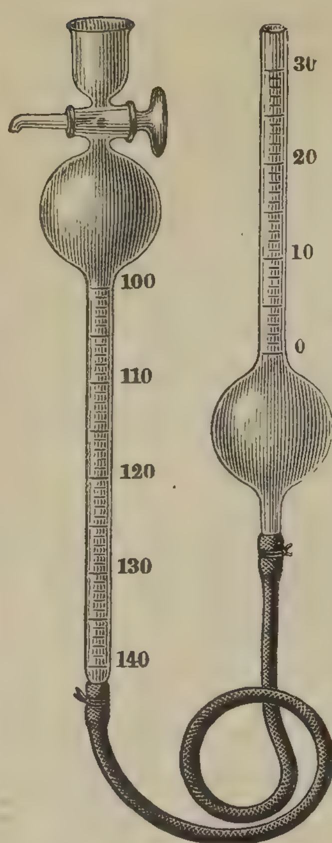


Fig. 9.

Die direkte Analyse, d. h. die Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs läßt sich nach vielen Methoden ausführen, die in meinen Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden I, 273 ff. aufgezählt sind. Am meisten davon stehen für andere Fälle in Gebrauch die Methoden von Schloesing-Grandeau und von Ulsch (vergl. unten bei Salpetersäure), aber in Schwefelsäurefabriken wird wohl meist die Nitrometer-Methode angewendet, die im folgenden beschrieben ist (die Anwendung des Nitrometers für die Analyse der „Nitrose“ wird im dritten Kapitel beschrieben werden). Man löst eine Durchschnittsprobe, etwa 20 bis 50 g, in ihrem doppelten Gewicht Wasser auf, wobei man sehr mäßig erwärmt. Hiervon wägt man dann eine etwa 0,4 g $NaNO_3$ entsprechende Menge in einem gewöhnlichen Wägegläschen, oder in einem Hahnrohre, Fig. 8, wie sie zur Bestimmung von rauchender Schwefelsäure dienen, ab und gießt dieselbe in ein „Kugelnitrometer“, Fig. 9, oder noch besser in das ungraduierte Zersetzungsgefäß eines Lungeschen „Gasvolumeters“, wie es im nächsten Kapitel beschrieben werden wird, bei welchem keine Temperatur- und Druckbeobachtungen erforderlich sind. Das Röhrchen wird nicht ausgespült, was zu viel Flüssigkeit ergeben würde, sondern, wie es ist, zurückgewogen. Man zersetzt nun die Lösung mit der genügenden Menge von konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber und bringt das entwickelte Stickoxyd in der im nächsten Kapitel zu beschreibenden Weise zur Messung, wo auch eine Tabelle zur Reduktion der Ablesungen auf $NaNO_3$ gegeben ist.

7. Salpetersäure[1]).

Man muß auch diesen Körper, obwohl er selbst ein Fabrikat ist, für die Schwefelsäurefabrikation als Rohprodukt ansehen.

Die reine Salpetersäure, HNO_3, hat das Molekulargewicht 63,05 ($O = 16$) und kann gedacht werden als bestehend aus 85,71 Gewtln. Salpetersäureanhydrid

[1]) Einige interessante Angaben über die Darstellung von Salpetersäure in England im 18. Jahrhundert macht Guttmann, J. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 7. Damals kosteten 200 Pfund = 91 kg Säure vom spez. Gew. 1,375, ohne Arbeitslohn etwa 165 Mark.

und 14,29 Gewtln. Wasser. Im reinsten Zustande ist sie farblos, aber gewöhnlich ist die stärkste Säure gelb oder selbst rot gefärbt, indem sie etwas Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure), N_2O_4, enthält. Sie siedet bei 86°. Beim Sieden von wasserhaltiger Säure geht zuerst starke Säure über, bis der Siedepunkt auf 126° gestiegen ist, bei welchem Punkte das Thermometer stehen bleibt, und eine Säure von konstanter Zusammensetzung für jeden bestimmten Druck überdestilliert. Genau denselben Punkt erreicht man andererseits durch Destillation verdünnterer Säuren, wobei zuerst Wasser übergeht und die Rückstandssäure immer konzentrierter wird, bis derselbe Punkt erreicht ist, bei dem die Säure beinahe die Zusammensetzung $2NO_3H, 3H_2O$, einen Gehalt von 60 Proz. N_2O_5 oder 70 Proz. HNO_3 und ein Volumgewicht von 1,42 hat.

Folgendes sind die Siedepunkte der Salpetersäuren und verschiedener Stärke:

Spez. Gew.	Siedepunkt	Spez. Gew.	Siedepunkt	Spez. Gew.	Siedepunkt
1,15	104	1,35	117	1,48	115
1,20	108	1,40	119	1,50	99
1,30	113	1,42	123	1,52	86

Die in der ersten Auflage gegebene Tabelle von Kolb (Bull. Soc. ind. Mulh. 1866, p. 412; Wagners Jahresber. 1866, S. 172) ist durch die von mir und Rey ausgearbeitete (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 165) zu ersetzen. Sie gibt die Volumgewichte für reine Salpetersäure bei 15°, bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum. Die Tabelle ist geordnet nach den spezifischen Gewichten, woneben die Grade des „rationellen" Baumé'schen (= ° B.) und diejenigen der in England ausschließlich üblichen Twaddell'schen Aräometer (= ° T.) angeführt sind. Neben diesen werden im Folgenden häufig Angaben nach dem Fleischer'schen Densimeter gemacht werden, dessen Grade in Intervallen von 0,010 fortschreiten, so daß 1° D. (wie wir sie bezeichnen) 2° T. ist (siehe Tabellen a. S. 82 bis 85).

Für Temperaturen von einigen Graden über und unter 15° sind die folgenden Korrekturen anzubringen:

Volumgewicht	Korrektion für ± 1°	Volumgewicht	Korrektion für ± 1°
1,000—1,020	∓ 0,0001	1,281—1,310	∓ 0,0010
1,021—1,040	0,0002	1,311—1,350	0,0011
1,041—1,070	0,0003	1,351—1,365	0,0012
1,071—1,100	0,0004	1,366—1,400	0,0013
1,101—1,130	0,0005	1,401—1,435	0,0014
1,131—1,160	0,0006	1,436—1,490	0,0015
1,161—1,200	0,0007	1,491—1,500	0,0016
1,201—1,245	0,0008	1,501—1,520	0,0017
1,246—1,280	0,0009		

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	NHO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½ B.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½ B.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,223
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	24,70	[illegible]	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,245	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	63	42,76	49,89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	54,15	0,603	0,704	1,333	1,137	0,722
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1,148	0,728
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,41	88,71	56,34	0,633	0,739	1,400	1,193	0,758
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,768	1,455	1,240	0,788
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,365	38,6	73	50,13	58,48	110,75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	60,91	0,693	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61,85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	63,84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,395	40,8	79	55,07	64,25	121,68	103,76	65,90	0,768	0,896	1,697	1,447	0,919
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125,75	107,24	68,10	0,800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	83	58,83	68,63	129,98	110,84	70,39	0,832	0,971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,43	114,63	72,80	0,867	0,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	81,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	0,032	1,955	1,667	1,058

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150
1,455	45,1	91	67,38	78,60	148,86	126,94	80,62	0,981	1,144	2,167	1,848	1,173
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1,023	1,193	2,259	1,927	1,224
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2,103	1,335
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2,704	2,306	1,465
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182,55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	99,27	1,249	1,457	2,759	2,353	1,494
1,507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502
1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1,476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	100,84	1,274	1,486	2,814	2,400	1,524
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2,413	1,532
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101,61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1,507	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1,510	2,860	2,439	1,549
1,519	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

Loring Jackson und Wing (Chem.-Ztg., Repert. 1887, S. 273), später R. Hirsch (Chem.-Ztg. 1888, S. 911) haben darauf hingedeutet, daß die Gegenwart von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure in der Salpetersäure einen ganz erheblichen Einfluß auf das Volumgewicht hat. So besaß z. B. der Vorlauf einer Destillation das Volumgewicht 1,62, aber enthielt 12 Gew.-Proz. HNO_2. Hirsch nimmt an, aber ohne genügenden Beweis, daß jedes Prozent HNO_2 das Volumgewicht um 0,01 erhöht. Der Verfasser hat mit Marchlewski diesen Gegenstand näher untersucht (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 10). Bei Säure von 1,49 specif. Gew. $\left(\text{bei } \frac{15^0}{4^0}\right)$ muß man die in folgender Tabelle angegebenen Abzüge machen, um das der wirklich vorhandenen NO_3H entsprechende spezifische Gewicht zu finden, wenn die beistehenden Gehalte an N_2O_4 vorhanden sind.

Proz. N_2O_4	Änderung des spezifischen Gewichts durch die N_2O_4	Proz. N_2O_4	Änderung des spezifischen Gewichts durch die N_2O_4	Proz. N_2O_4	Änderung des spezifischen Gewichts durch die N_2O_4
0,25	0,0005	4,50	0,0288	8,75	0,0583
0,50	0,0008	4,75	0,0305	9,00	0,0600
0,75	0,0015	5,00	0,0323	9,25	0,0616
1,00	0,0030	5,25	0,0337	9,50	0,0633
1,25	0,0048	5,50	0,0360	9,75	0,0650
1,50	0,0068	5,75	0,0378	10,00	0,0660
1,75	0,0078	6,00	0,0395	10,25	0,0682
2,00	0,0105	6,25	0,0418	10,50	0,0698
2,25	0,0125	6,50	0,0430	10,75	0,0714
2,50	0,0143	6,75	0,0448	11,00	0,0730
2,75	0,0163	7,00	0,0465	11,25	0,0745
3,00	0,0180	7,25	0,0472	11,50	0,0760
3,25	0,0199	7,50	0,0500	11,75	0,0775
3,50	0,0217	7,75	0,0517	12,00	0,0785
3,75	0,0235	8,00	0,0533	12,25	0,0805
4,00	0,0253	8,25	0,0550	12,50	0,0820
4,25	0,0269	8,50	0,0566	12,75	0,0835

Saposchnikoff (Chem. Centralbl. 1900, II, 708 und 1901, II, 1330) hat die Bedingungen des Gleichgewichts zwischen HNO_3, HNO_2 und NO, d. h. die Bildung von HNO_3 und NO aus HNO_2 und die Reduktion von HNO_3 durch NO zu HNO_2 genauer untersucht.

Die oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure sind wohl bekannt und können hier nicht weiter beschrieben werden, nur sei angeführt, daß eine Säure, welche mit niedrigeren Stickstoffoxyden beladen ist als die „rote rauchende Salpetersäure", noch stärker oxydierend wirkt als reine Salpetersäure, was wir später bei der Theorie der Schwefelsäurebildung werden in Betracht ziehen müssen.

Salpetersäure ist seit der Zeit Gebers, im 8. Jahrhundert v. Chr., bekannt gewesen; 1225 zeigte Raymundus Lullus, wie man sie durch Destillation einer Mischung von Ton und Salpeter darstellen könne. Heute wird sie stets durch Destillation von Chilisalpeter mit Schwefelsäure gewonnen, wobei man in der Praxis mehr Säure, als nach der Formel:

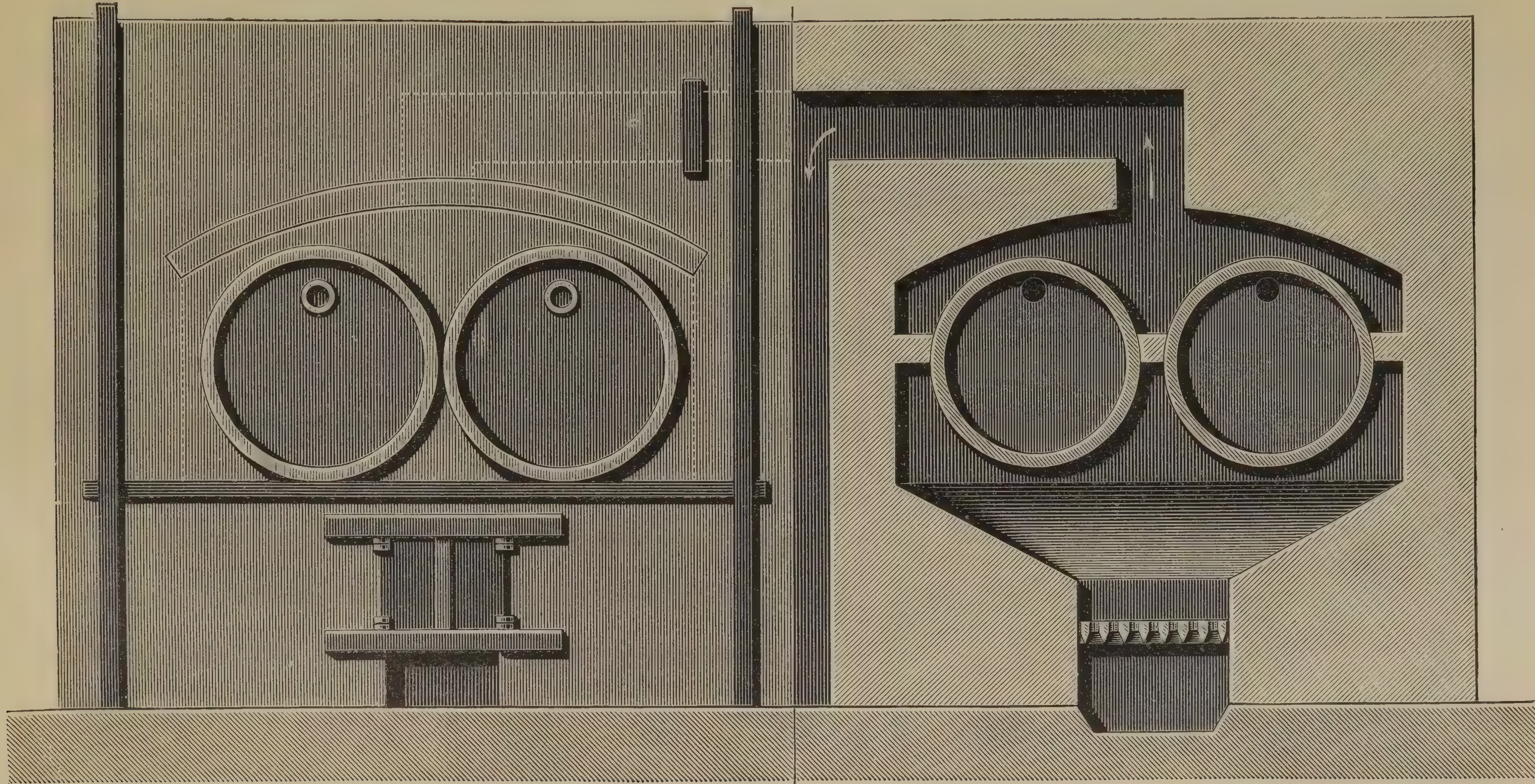


$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + Na_2SO_4$$

erforderlich wäre, anwenden muß. Nach dieser Formel brauchen 85 Tle. $NaNO_3$ 49 Tle. H_2SO_4, und geben 63 Tle. HNO_3 mit 71 Tln. Na_2SO_4, oder, was dasselbe sagen will, 100 Tle. 95 prozentigen Chilisalpeters brauchen 57,6 Tle. H_2SO_4 oder 60 Tle. gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure (66° B. = 84° T.). Wenn man aber mit diesen Verhältnissen arbeitet, so wird stets ein gewisser Teil der Salpetersäure unter Abspaltung von Sauerstoff zersetzt, und rote, rauchende Säure erhalten. Um diesen Verlust zu vermeiden, wird stets mehr als die theoretische Menge der Schwefelsäure, nämlich 20 bis 30 Proz. Überschuß angewendet. Dies hat zugleich den Vorteil, daß eine entsprechende Menge von Natriumbisulfat entsteht, welche den Destillationsrückstand leichter schmelzbar macht und seine Entfernung aus den Retorten ungemein erleichtert. Wenn die Säure in Sodafabriken gemacht wird, wendet man meist noch mehr Schwefelsäure als oben angegeben an, da der Rückstand (technisch „Bisulfat" genannt) ja nicht verloren geht, sondern in Mischung mit Kochsalz in die Sulfatfabrikation eingeht.

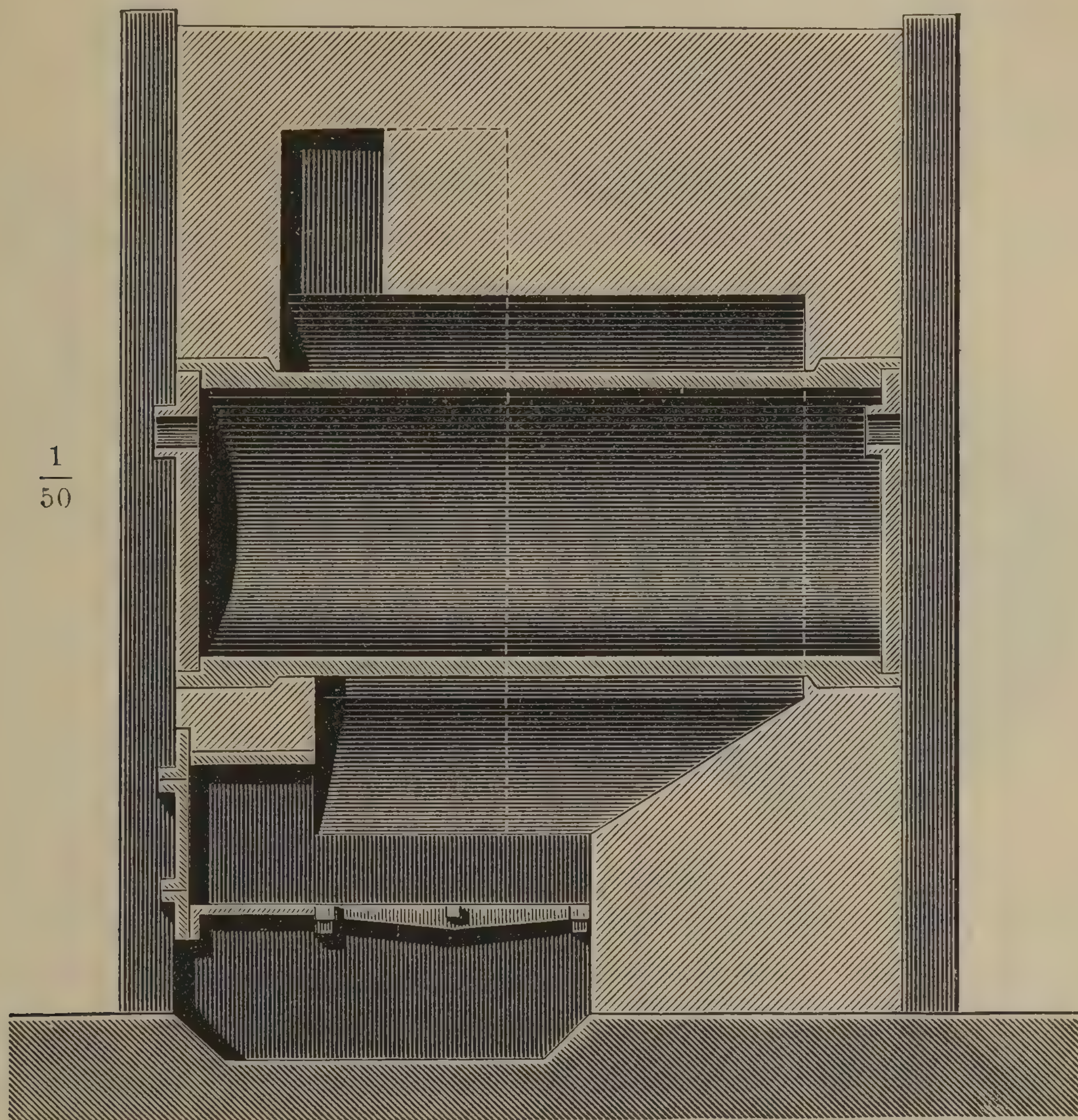
Die Fabrikation der Salpetersäure findet in ganz ähnlichen Apparaten statt, wie sie früher auch zur Salzsäurefabrikation angewendet wurden und im zweiten Bande dieses Werkes beschrieben sind, nämlich in Glasretorten (jetzt kaum mehr im großen angewendet) und gußeisernen Retorten, entweder in Cylinder- oder in Kesselform. Die Cylinder haben z. B. etwa 0,6 m im Durchmesser und 1,5 m Länge, mit 4 cm Metallstärke, wobei zwei von derselben Feuerung geheizt werden. Jeder Cylinder nimmt eine Beschickung von 75 kg Salpeter und dieselbe Menge Schwefelsäure von 58 bis 60° B. (= 67 bis 71° T.) auf. Fig. 10 und 11 (a. S. 88 u. 89) zeigen die früher gewöhnlich angewendete Gestalt der Retorten und deren Einmauerung nach richtigen Maßen in $^1/_{50}$ der Naturgröße. Die beiden Enden der Cylinder liegen gewöhnlich frei und bestehen aus 4 cm dicken Gußeisenscheiben, welche in an die Enden des Cylinders angegossene Falze mit dem gewöhnlichen Eisenkitt (100 Eisenfeile, 5 Schwefelblüte, 5 Salmiak) oder einer Mischung derselben mit gemahlenem, feuerfestem Ton u. dergl. eingekittet werden. Jedenfalls ist das hintere Ende in dieser Weise festgekittet; es ist mit einem Abzugsrohre für die Dämpfe versehen; das andere ist zum Abnehmen eingerichtet und dient zum Eintragen des Salpeters, zur Entleerung des Rückstandes und (vermittelst eines S-förmigen Rohres) zur Beschickung mit Schwefelsäure. Diese Deckel verursachen große Abkühlung und daher Verlust an Brennmaterial; man kann sie aber durch schlechte Wärmeleiter (Steinplatten) so ziemlich vor Abkühlung schützen, da der hintere überhaupt gar nicht herausgenommen zu werden braucht, und der vordere ebenfalls an seiner Stelle bleiben kann, wenn in ihm ein kleines Mannloch zum Eintragen des Natronsalpeters und dicht über dem Boden ein mit geschliffenem Eisenstopfen versehenes Aus-

Fig. 10.



laufrohr für das Ende der Operation zurückbleibende flüssige Salzgemenge angebracht ist, genau wie dies später bei Anwendung von Salpeter hinter den Kilns beschrieben werden wird. Man muß dann natürlich etwas mehr Schwefelsäure bei der Zersetzung verwenden, um einen leichter flüssigen Rückstand zu erhalten. Die Konzentration der Schwefelsäure wird für die Schwefelsäurefabrikation gewöhnlich zu 60° Baumé (71° D.) genommen, und man erhält dann in den Vorlagen eine Salpetersäure von 40 bis 42° B. (38 bis 41° D.); will man schwächere Säure haben, so bringt man etwas Wasser in die Kondensationsgefäße; will man stärkere, so muß man stärkere Schwefelsäure anwenden; doch kommt dies für die Schwefelsäurefabrikation nicht vor. Die stärkste rauchende Säure von 50° B. (53° D.), wie sie für Nitrierungszwecke gebraucht wird, kann nur aus getrocknetem Chilisalpeter und Schwefelsäure von 66° B. (84° D.) erhalten werden.

Fig. 11.



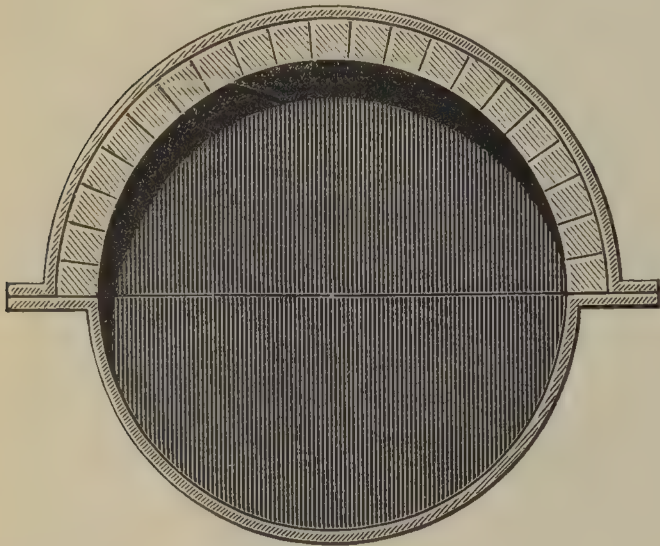
Der bei der Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Überschuß von Schwefelsäure ist nicht verloren, da der Rückstand (das „Bisulfat“) in den Sodafabriken immer als Zusatz bei der Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure angewendet wird, und man so viel Schwefelsäure erspart, als er primäres Natriumsulfat (SO_4HNa) enthält.

Zuerst feuert man ziemlich stark; sobald aber die ersten Vorlagen warm werden, hält man mit dem Feuern inne, so daß während 18 Stunden von acht Vorlagen nur die ersten fünf sich warm anfühlen. Wenn die Hitze zu sehr steigt, kann der Inhalt der Retorten überkochen. Das Ende der Operation wird daran erkannt, daß die Vorlagen kalt werden; man verstärkt dann das Feuer auf kurze Zeit und läßt es dann ausgehen.

Die Cylinder werden zuweilen in der Art gegossen, daß man ihre obere Hälfte durch Ausmauern mit säurefesten Steinen gegen den Angriff der Säure schützen kann (Fig. 12); dies schadet aber vielleicht eher mehr, als es nützt, denn wenn nur der obere Teil der Retorte recht heiß wird, so daß sich durchaus keine Säure daran kondensieren kann, so wird er von den Dämpfen gar nicht angegriffen.

Eine bessere Form von Cylindern sind die in Fig. 13 bis 16 gezeigten, wie sie in Griesheim angewendet werden. Die Maße sind alle eingetragen [1]). Diese Retorten verarbeiten in 24 Stunden je 400 kg Salpeter mit Verbrauch von etwa 125 bis 130 kg Kohlen. Nötigenfalls kann man noch 100 kg mehr verarbeiten, ohne Überschäumen befürchten zu müssen, was überhaupt eher bei Anwendung von starker (1,84 spez. Gew.) als von schwächerer Schwefelsäure (1,70 spez. Gew.) eintritt. Die Einmauerung ist derart, daß die Feuergase den Cylindermantel vollständig umgeben. Die Enden bestehen aus Sandsteinplatten, die eingekittet und durch von außen gegen sie drückende eiserne Schienen festgehalten werden. Bei dieser Konstruktion findet kein Angriff des Eisens statt, weshalb die in Fig. 12 gezeigte Konstruktion ganz unnötig ist. Die Gasaustrittsöffnung setzt sich in ein Glasrohr fort, das mit dem Kondensationsapparat in Verbindung steht. Die Vorrichtung für Ablassen des Bisulfats ist aus der Zeichnung deutlich ersichtlich.

Fig. 12.



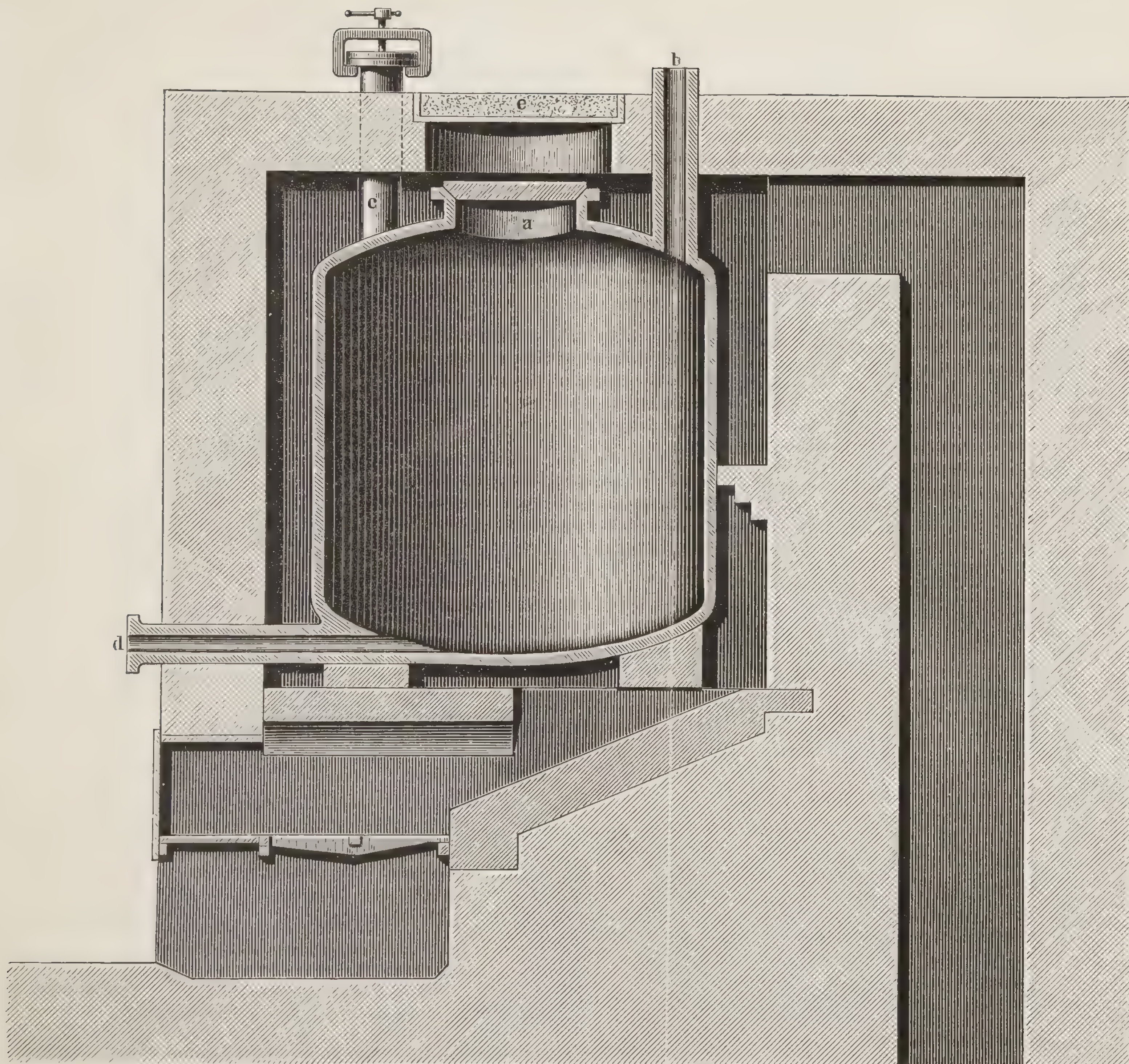
Der bisweilen gegen die cylindrischen Retorten erhobene Vorwurf, daß man damit nicht leicht die stärkste Salpetersäure machen könne, wird durch die vieljährige Erfahrung in den verschiedenen Anlagen der chemischen Fabrik Griesheim widerlegt.

An vielen Orten (wie es scheint, in neuerer Zeit noch weit mehr als früher) verwendet man Retorten von ganz anderer Gestalt, nämlich gußeiserne Kessel von etwa 1,2 bis 1,5 m Weite und ebenso großer Höhe, 4 bis 5 cm im Metall stark, welche oben eine weite, mit einem Deckel verschließbare Öffnung

---

[1]) Diese Zeichnungen sind dem Artikel „Salpetersäure“ (von Häußermann) in Muspratt-Buntes Encyklopädie d. techn. Chem., 4. Aufl. 7, 651 ff. entnommen, wie auch einige andere Notizen im folgenden.

Fig. 17.



zur Einführung von Salpeter und Schwefelsäure und darunter ein seitliches Abzugsrohr für die Dämpfe haben, also einer Laboratoriumsretorte ähnlich sehen. Das Ganze ist in der Art eingemauert, daß es vollständig von den Feuergasen umgeben ist. Fig. 17 zeigt die Retorte mit Einmauerung, nach richtigen Maßen in $^1/_{50}$ der wirklichen Größe. *a* ist der Hals zum Beschicken,

Fig. 13.

Längenschnitt

Glasrohr

$\frac{1}{30}$

verschlossen durch einen mit einer Mischung von Ton und Gips verkitteten Deckel. *b* ist das Rohr zur Ableitung der Dämpfe, welches auch, wie bei einer Laboratoriumsretorte, seitlich abgebogen sein kann; es sollte mit einem tönernen Rohre so weit ausgefüttert sein, als es sich bis zu dem Punkte abkühlen kann, wo das Metall von der Salpetersäure angegriffen werden würde.

Das Rohr *c* dient zur Einführung der Schwefelsäure, *d* zum Ablassen des Rückstandes (durch einen Überzug vor dem Verbrennen zu schützen). Zuweilen fehlt das Rohr *d*; dann muß man den Rückstand am Schluß der Operation

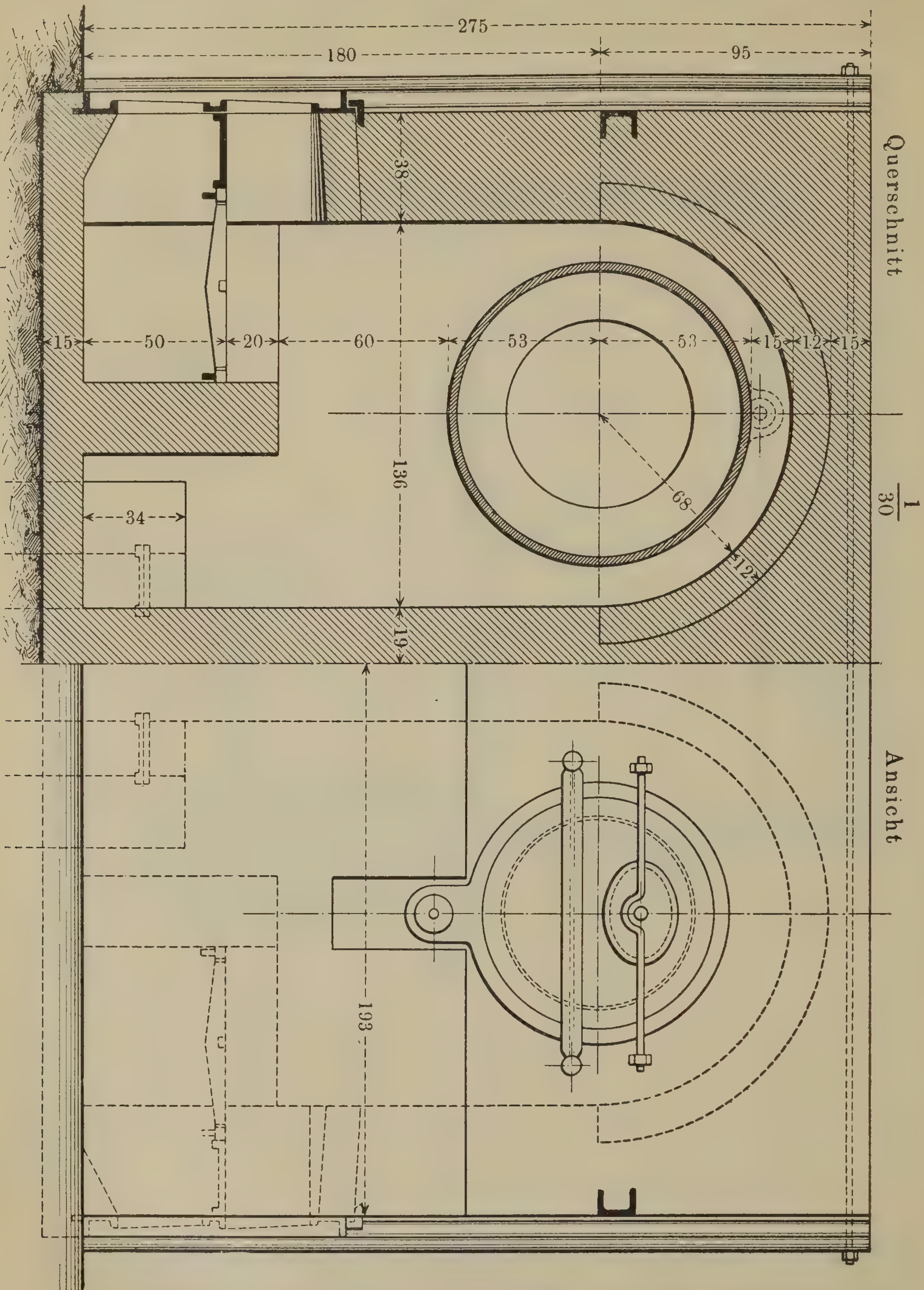


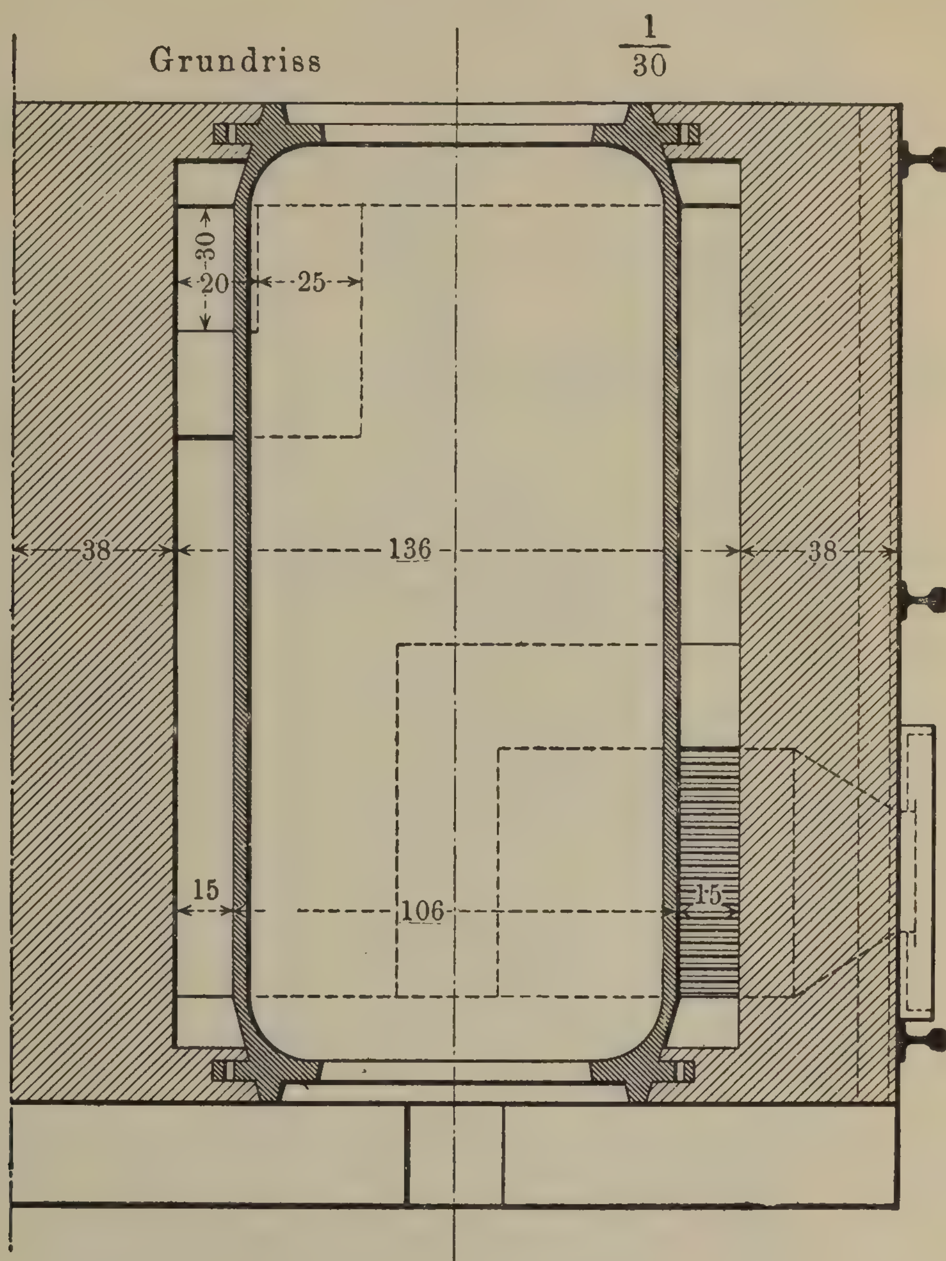
Fig. 14. $\frac{1}{30}$

Fig. 15.

durch *a* ausschöpfen, was sehr unangenehm ist. Die Tür *e*, bestehend aus einer mit Asche gefüllten Eisenschale, dient dazu, um zu dem Mannloch *a* zu gelangen. Der Umstand, daß die ganze Retorte, einschließlich des Deckels, von

den Feuergasen umgeben ist, bewirkt Ersparnis von Brennmaterial und gleichförmigere Erhitzung, was wegen der Gefahr des Springens vorteilhaft ist. Ein Kessel von 1,5 m Weite und gleicher Höhe faßt eine Beschickung von 450 kg Salpeter und braucht 16 bis 18 Stunden für jede Operation, einschließlich des Füllens und Entleerens. Hiervon kann man eine Stunde zum Beschicken

Fig. 16.

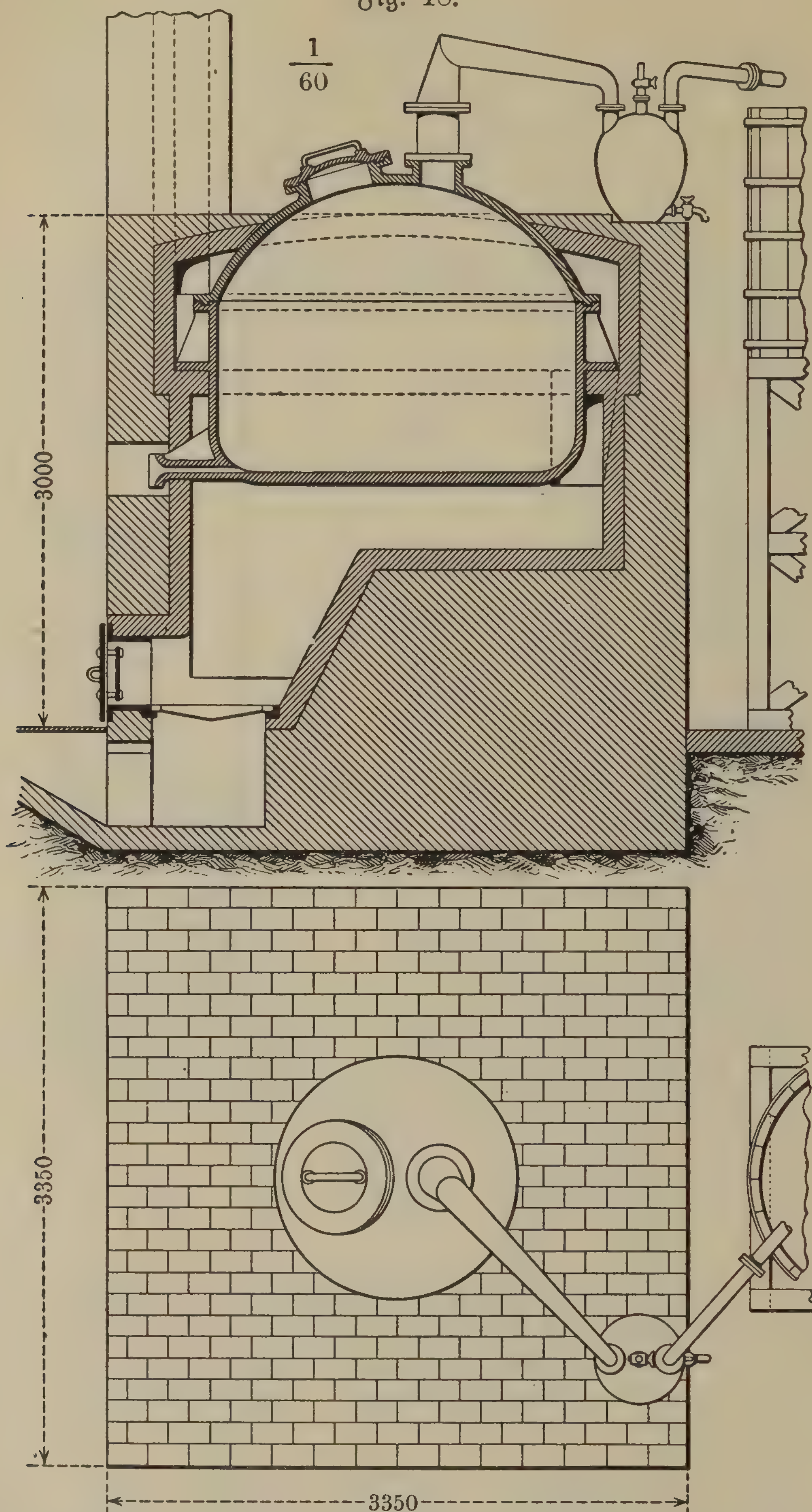


und Dichten, 6 Stunden für das erste Stadium, wo rote Dämpfe auftreten, etwa ebenso viel für das zweite Stadium der fast farblosen Dämpfe und 4 oder 5 Stunden für das letzte Stadium rechnen, wo die Temperatur viel höher steigen muß, gelbe und rote Dämpfe wieder auftreten und mehr Wasser mit der Säure herüberkommt.

Die Klasse von Kesselretorten, bei denen der Deckel (mit Mannloch) der Luft ausgesetzt ist, ist in Fig. 18 (a. f. S.) im Maßstab 1 : 60 dargestellt. Diese Retorte gehört zu dem später zu beschreibenden Vakuumverfahren von Valentiner. Der für eine Beschickung von 1000 kg bestimmte Kessel besteht aus zwei Teilen. Das Ablaßrohr für Bisulfat läuft fast horizontal und ist daher leicht zu reinigen. Das Gasaustrittsrohr mündet in eine kleine Vorlage, wo der überspritzende Schaum zurückgehalten wird. Diese Retorten

verarbeiten je 1000 kg Salpeter in 12 Stunden, mit Verbrauch von 200 kg Kohlen.

Fig. 18.



Der Güte des Herrn H. H. Niedenführ verdanke ich die Zeichnungen Fig. 19, 20 (a. S. 96), 21 (a. S. 97), welche die von Guttmann für sein Kondensationssystem (s. unten) verwendeten Retorten zeigen, die sich besonders für Fabrikation von starker Säure sehr bewährt haben. Die Zeichnungen erklären sich von selbst; es sei nur hinzugefügt, daß der Zweck

der inneren Flanschen der ist, die überschäumende Beschickung nach der Mitte hin zu leiten und die sich etwa kondensierende Säure von den Seiten abzuhalten.

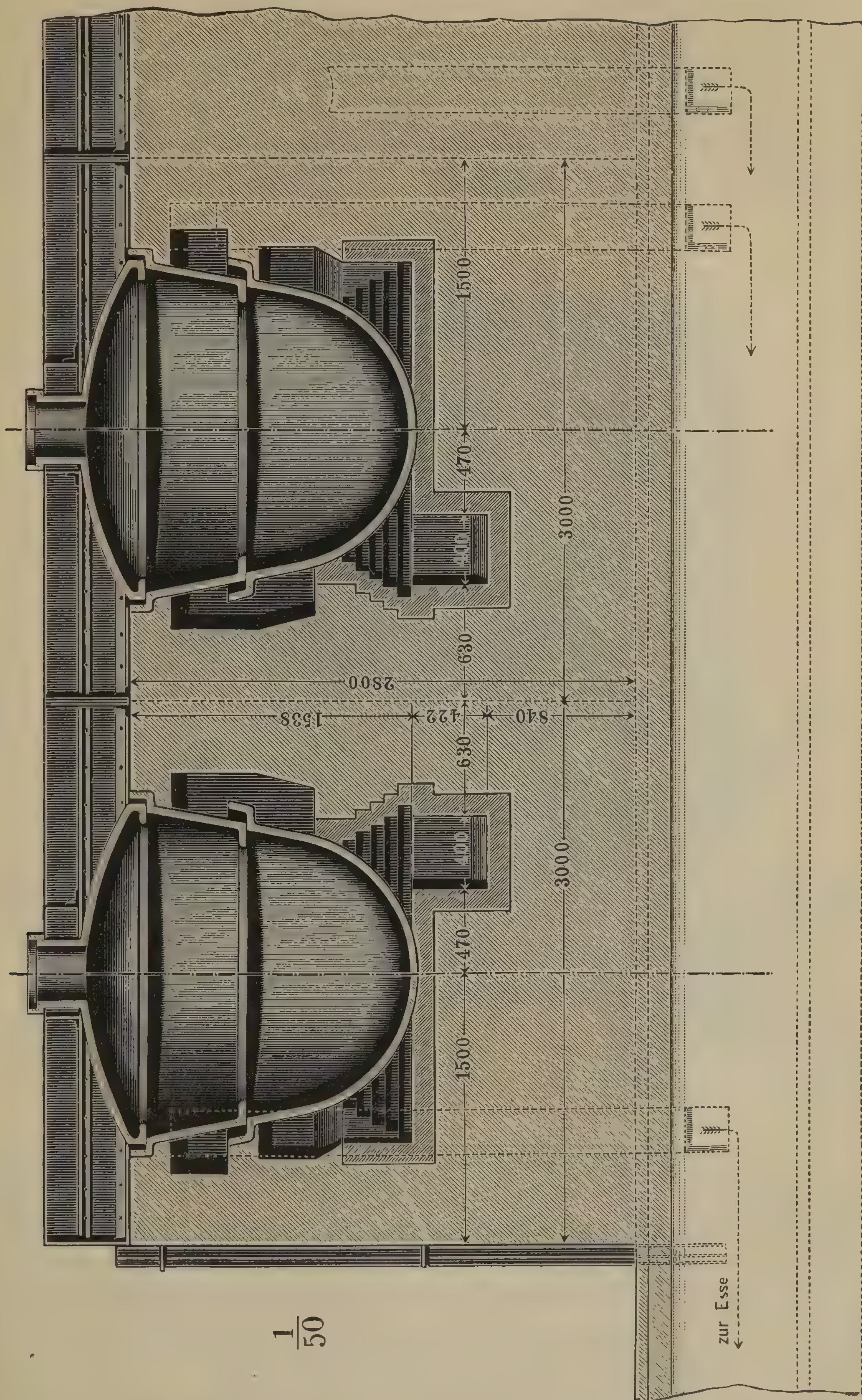


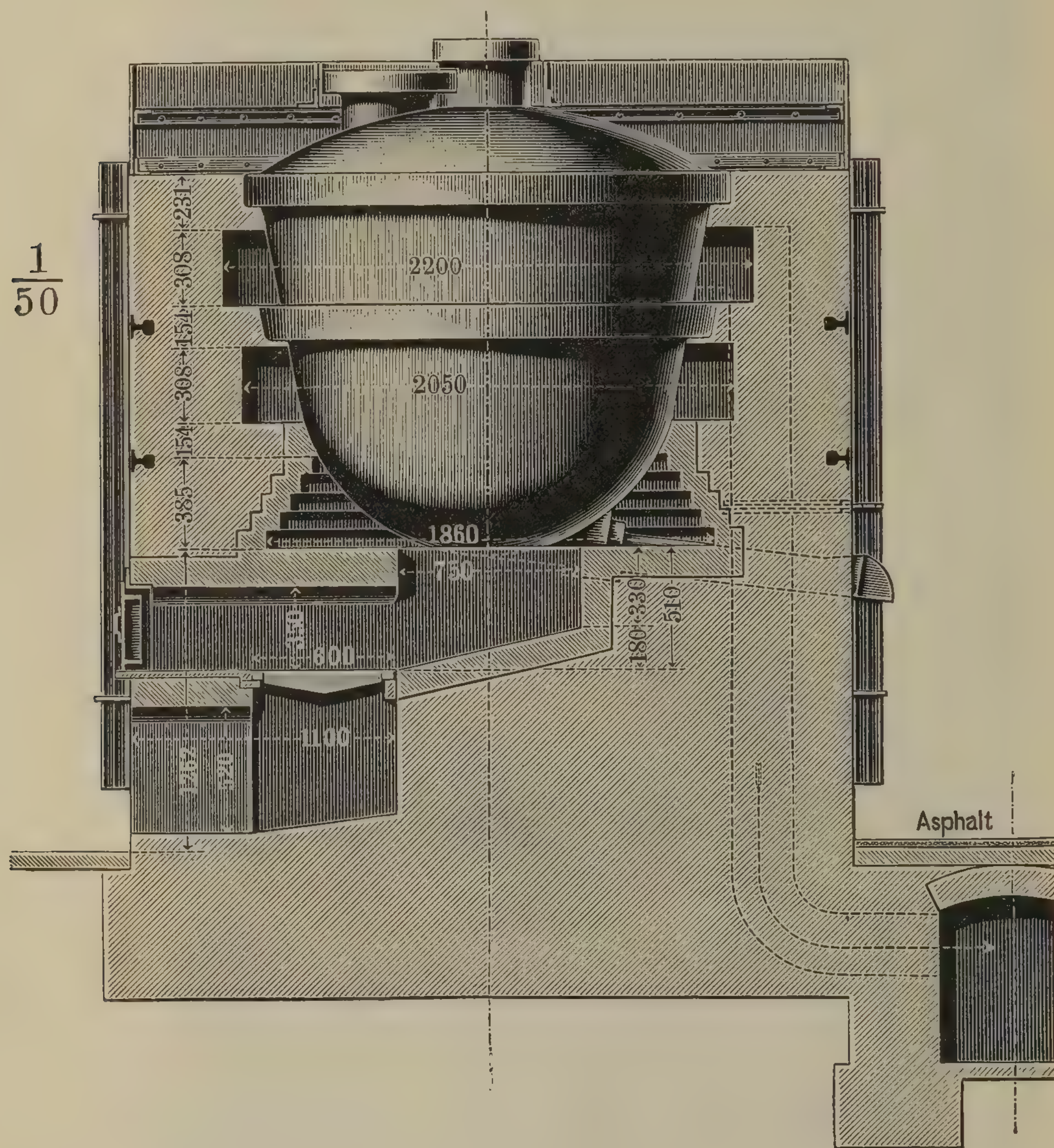
Fig. 19.

Diese sehr zweckmäßig eingemauerten Retorten verarbeiten 600 kg Salpeter in 29 Stunden mit einem Kohlenverbrauche von 17 Proz. Die Deckel sollten mit Asche bedeckt oder übermauert sein, um sie vor Abkühlung zu schützen. Das

Trocknen des Salpeters wird dann nicht auf dem Deckel, sondern an einem am Ende der Batterie eingerichteten Orte durch die abziehenden Feuergase bewirkt.

An manchen Orten verwendet man halbcylindrische Gußeisentröge mit breiten Flanschen und senkrecht aufstehendem Rande, um ein Gewölbe darüber zu spannen oder eine Steinplatte darauf legen zu können; oder große, auf der Seite liegende Kessel mit gerundetem Boden, während das offene Ende in der Vorderwand des Ofens liegt und durch eine Steinplatte verschlossen ist. Beide Formen sind nicht sehr gebräuchlich.

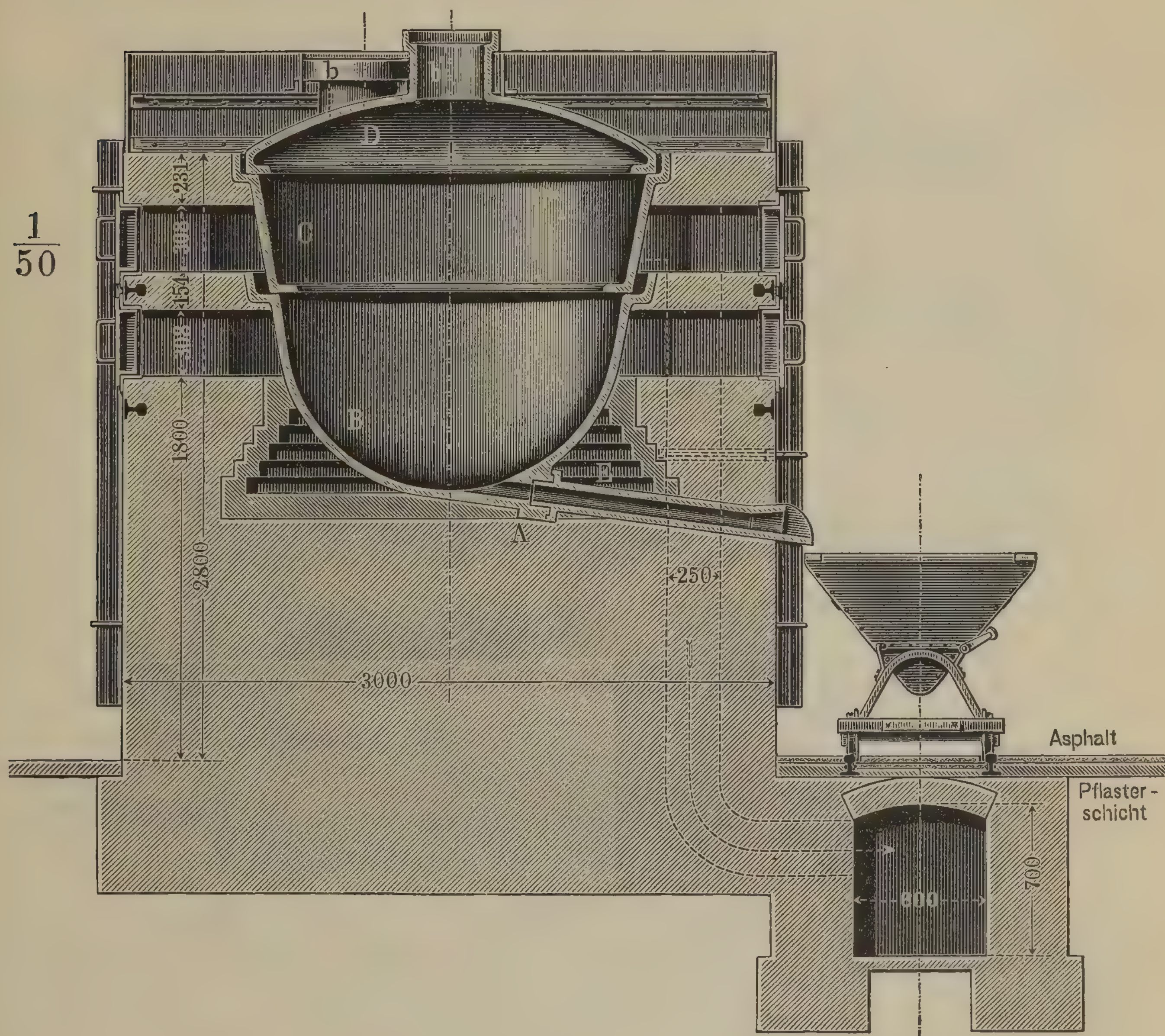
Fig. 20.



Prentice (Deutsch. Pat. Nr. 79 645) nimmt den Prozeß in kontinuierlicher Weise vor. Das Natriumnitrat wird außerhalb der Retorte innig mit Schwefelsäure gemischt, am besten in einer Mörtelmühle (nach dem englischen Pat. Nr. 8902, 1893 soll man dabei einen großen Überschuß von Schwefelsäure nehmen und den Rückstand später zur Fabrikation von Superphosphat benutzen). Der so entstehende Schlamm wird in eine erwärmte Vorkammer geführt, in der sich das Nitrat in der Säure auflöst, aber noch keine Salpetersäure abgespalten wird [?]; hier werden Chlor und Untersalpetersäure frei und entweichen in eine Verdichtungsvorrichtung. Infolge davon wird die Salpetersäure später rein von flüchtigen Verunreinigungen sein [?]. Das Gemenge kommt nun in die Retorte, welche länglichen Grundriß hat und durch vom

Deckel herkommende, nicht ganz bis zum Boden reichende Scheidewände in eine Anzahl von Einzelkammern geteilt ist. Über jeder derselben ist der Deckel mit einem Helm und Dampfabzug versehen. Die Retorte wird von unten geheizt und die Feuergase umspülen dann auch die Seiten derselben. Das aus der Vorkammer austretende Gemisch kommt in die erste Kammer der Retorte, wo es ins Kochen gerät und große Mengen von starker Salpetersäure, mit etwas Untersalpetersäure, entwickelt, die nach einem Verdichter abgeleitet werden. Das Gemisch fließt nun, ohne aus dem Kochen zu kommen, immer weiter von

Fig. 21.

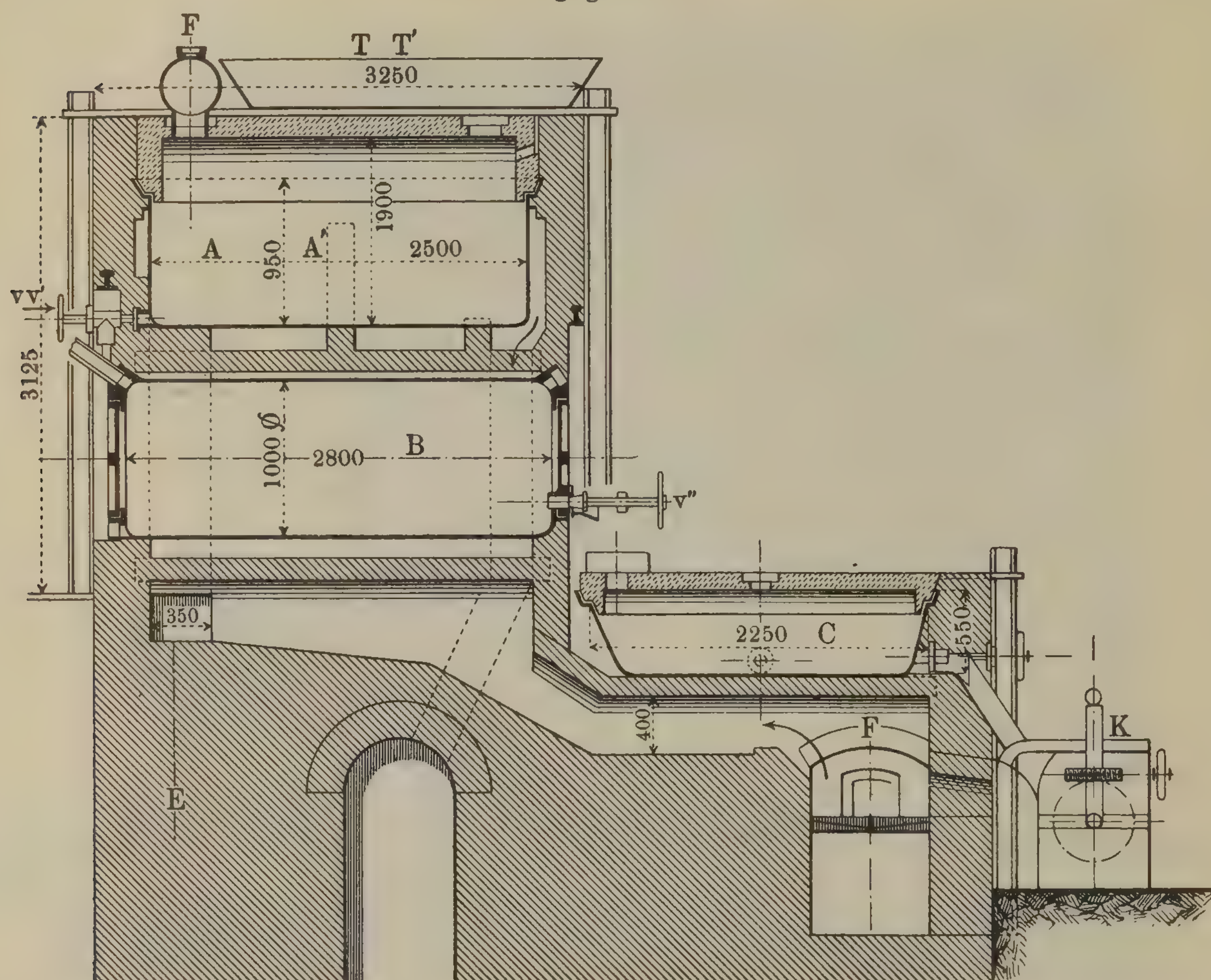


Kammer zu Kammer, unter Abgabe von reiner Salpetersäure, die aber in den folgenden Kammern immer schwächer wird. In der letzten, unmittelbar über dem Feuer liegenden Kammer ist die Temperatur am höchsten; hier wird die letzte Salpetersäure mit viel Wasser und etwas Schwefelsäure abgetrieben, und das von Salpetersäure freie Bisulfat abgezogen. Hierdurch soll es gelingen, mehr als zwei Drittel an Brennstoff und vier Fünftel der Verdichtungsanlage [?] zu sparen. Ein wöchentlich 4000 kg erzeugender Destillationsapparat soll weniger als 2000 kg wiegen. — Ein von Prentice darüber gehaltener Vortrag (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 323) bietet nichts Neues. In der Diskussion wurde bezweifelt, ob sich das System für solche Fabrikanten, die

nicht zugleich aus dem Rückstande Superphosphat machen können, anwenden lasse. Nach neueren Nachrichten soll man viel mehr Schwefelsäure als bei dem alten Verfahren verbrauchen und ist das Verfahren von Prentice eingestellt worden.

Eine wichtige Neuerung in der Salpetersäurefabrikation ist das als D. R.-P. Nr. 106 962 von der Chemischen Fabrik Rhenania patentierte Verfahren, wofür ich R. Hasenclevers Beschreibung (Chem. Ind. 1901, S. 189) hier ausführlich wiedergebe. (Ein zweites Patent von Dr. Übel ist Nr. 127 647; sein Inhalt ist in folgender Beschreibung schon mit inbegriffen.)

Fig. 22.



Es wurde in der Chemischen Fabrik Rhenania ein Verfahren und ein Apparat zur Ausführung gebracht, welche beiden von Dr. Übel angegeben sind, und wodurch in vollkommenster Weise die Übelstände, die mit der bisherigen Salpetersäuredarstellung verbunden sind, vermieden werden. Es wird bei bedeutend verminderten Anlage- und Fabrikationskosten eine kontinuierliche Darstellung von Salpetersäure, getrennt in hochprozentige und schwache Säure, ermöglicht. Das Verfahren gestattet die Darstellung hochprozentiger Salpetersäure auch ohne Verwendung konzentrierter (66°) Schwefelsäure und können dazu nitrose Abfallsäuren, welche man direkt in die Schale *C* einführt, verwendet werden.

Das Verfahren beruht im Prinzip auf der Beobachtung des Erfinders, daß beim Erhitzen von Bisulfat mit wässeriger Schwefelsäure bis 300° C. nur Wasser entweicht unter Bildung von Polysulfat, welches als Ersatz für konzentrierte Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters dienen kann. Ferner

liegt der Anordnung des Apparates die Beobachtung zu Grunde, daß beim Einlassen von noch salpetersäure- und wasserhaltigem, also durch nur gelindes Erhitzen von starker Salpetersäure befreitem Bisulfat in auf 300° erhitztes Bisulfat eines zweiten Kessels die Austreibung der letzten Reste von HNO_3 und H_2O in kürzester Zeit und unter Vermeidung des Aufschäumens erfolgt. Durch Kombination zweier nebeneinander liegender Salpeterzersetzungskessel derart, daß diese mit einer gemeinschaftlichen Kondensation verbunden, abwechselnd beschickt, erhitzt und dann in den unteren Kessel abgelassen werden, wird eine kontinuierliche Destillation der Salpetersäure erzielt. Aus den Fig. 22 bis 24 ist die Anordnung des Apparates ersichtlich:

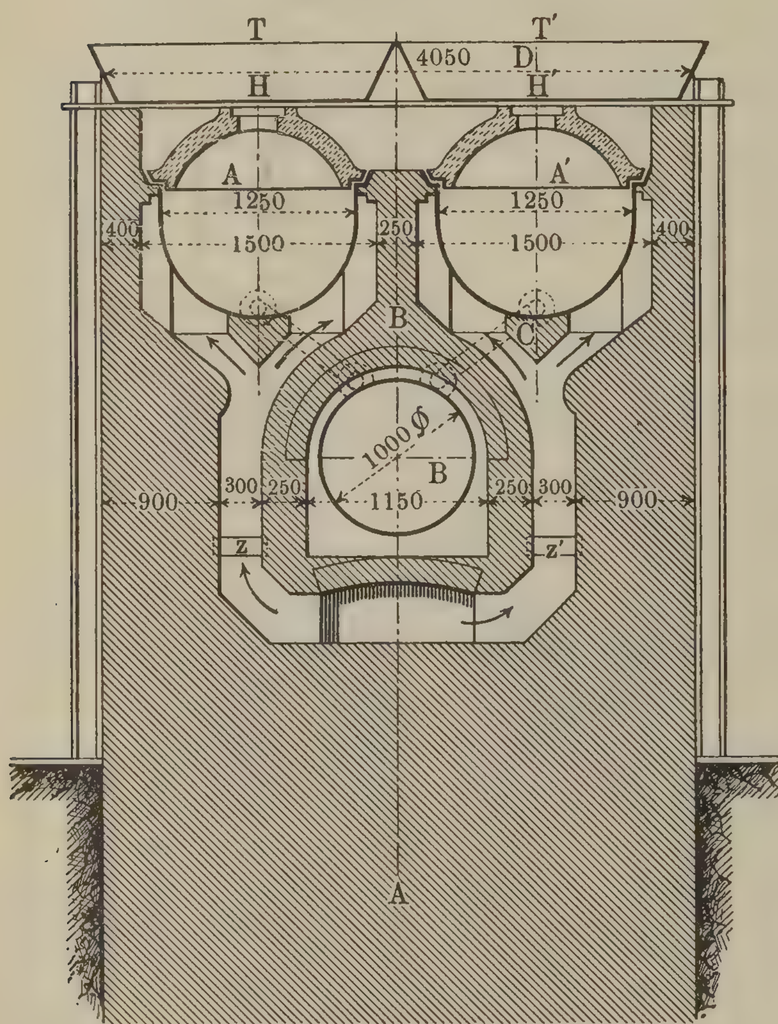
Zwei nebeneinander liegende Kessel A und A' werden abwechselnd mit Salpeter und, wenn starke Salpetersäure fabriziert werden soll, mit Polysulfat beschickt und erhitzt. Ist dann die Hauptmenge der Salpetersäure ausgetrieben, so wird der Inhalt der oberen Kessel in einen darunter befindlichen Kessel B abgelassen, welcher stets heißes Bisulfat enthält. Hier entweichen die letzten Reste von Salpetersäure. Das heiße Bisulfat des unteren Kessels wird mit vorgewärmter 60er Schwefelsäure in berechnetem Verhältnisse in eine vorgelegte Gußschale C abgezogen, wobei das Hydratwasser der Schwefelsäure entweicht und durch einen Dunstfang abgeleitet wird. Die Hälfte des gebildeten Polysulfats wird zur Zersetzung einer neuen Menge Salpeter im oberen Kessel hochgebracht. Ist eine anderweitige Verwendung des überschüssigen Polysulfats nicht beabsichtigt, so wird jeweils nur die Hälfte des im unteren Kessel B ausgefeuerten Bisulfats mit Schwefelsäure in die Schale C abgezogen, die andere Hälfte dagegen seitwärts abgelassen und wie bisher als Bisulfat anderweitig verwendet oder verkauft.

Die Feuerung F erhitzt die Retorte C und dann den Kessel B, welche beide vor der Stichflamme durch Gewölbe geschützt sind, und die abziehenden Gase bestreichen, je nach der Schieberstellung, dann die Kessel A oder A'. Die beiden oberen Kessel, welche zur ersten Zersetzung des Salpeters dienen, werden zu diesem Zwecke auf eine Temperatur von 170 bis 200° erhitzt. Der Ablaßstutzen von B zur Schale C mit Ventil v'' ist so hoch angeordnet, daß B nie vollständig leer laufen kann, sondern darin ein Sumpf von Bisulfat zurückbleibt. Dieses im unteren Kessel B stets befindliche Bisulfat wird auf einer konstanten Temperatur von 280 bis 300° C. gehalten, um aus dem zufließenden Inhalt der oberen Kessel die letzten Reste von HNO_3 und H_2O auszutreiben und die für die Entwässerung des zu bildenden Polysulfats nötige Temperatur zu erreichen.

Die Arbeitsweise ist folgende: Der Apparat wird angefeuert; einer der oberen Kessel, z. B. A, wird mit etwa 400 kg Salpeter beschickt, der in flachen Trockenschalen TT' auf der Ofendecke vorgetrocknet werden kann; die Einführung des Salpeters erfolgt durch die Öffnungen HH', welche nach dem Einfüllen und Ausbreiten im Kessel durch gut passende Deckel verschlossen und durch aufgeworfenen Salpeter vollständig abgedichtet werden. Ist in vorstehender Weise Kessel A mit Salpeter beschickt, so wird durch den S-Verschluß geschmolzenes Polysulfat mittels des hochgebrachten Kippkübels K direkt oder nach vorheriger Entleerung in Meßkasten allmählich eingeführt.

Steht zur Inbetriebnahme des Apparates kein Polysulfat zur Verfügung, so hat natürlich die erste Beschickung der beiden oberen Kessel mit Salpeter und Schwefelsäure zu erfolgen. Die Einführung des etwa 120 bis 150° heißen Polysulfats muß zur Vermeidung einer zu heftigen Salpetersäuredestillation allmählich geschehen und erfordert je nach der Größe der angewandten Salpetermenge $^1/_2$ bis 1 Stunde. Während der Einführung des heißen Polysulfats ist der Feuerschieber *z* von Kessel *A* geschlossen und *z'* geöffnet. Hierauf wird Kessel *A* durch Öffnung von Schieber *z* erwärmt. Hat der Kesselinhalt von *A* eine Temperatur von etwa 170° C. erreicht, so ist die meiste Salpetersäure ausgetrieben, und die leicht flüssige Schmelze enthält nur noch geringe Mengen Salpetersäure mit Wasser, dessen Menge abhängig ist von dem Feuchtigkeitsgehalt des Salpeters und dem Wassergehalt des Polysulfats oder der Schwefelsäure. Es wird dann der Inhalt von *A* durch Ventil *v* langsam in den unteren Kessel *B* abgelassen. Durch das Einlassen des oberen nur etwa 170 bis 180° heißen und daher ungenügend ausgetriebenen Kesselinhaltes von *A* in die heiße Bisulfatschmelze des unteren Kessels *B* wird unter Vermeidung des beim direkten Ausfeuern der Kessel nach altem Verfahren so lästigen starken Aufschäumens des Kesselinhaltes alle noch in der Schmelze enthaltene Salpetersäure und alles Wasser in kürzester Zeit ausgetrieben.

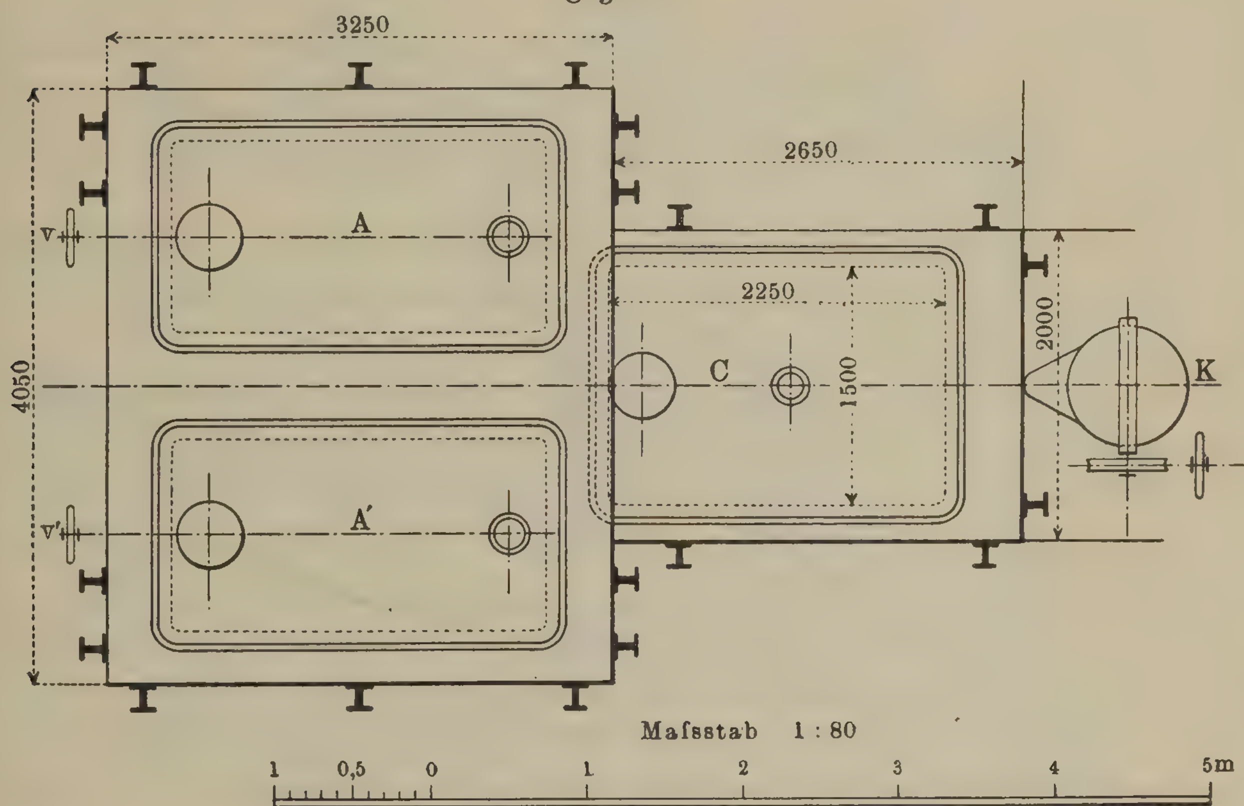
Fig. 23.



Der von *A* abgelassene Inhalt bleibt so lange in *B*, bis der in der Zwischenzeit beschickte Kessel *A'* so weit abgetrieben ist, daß er nach *B* abgelassen werden kann. Es dauert dies etwa $3^1/_2$ bis 4 Stunden. Dann wird Kessel *B* in Schale *C* abgelassen und gleichzeitig läuft die gemessene Menge 60er Schwefelsäure oder Abfallsäure zu. Dadurch ist Kessel *B* zur Aufnahme des unterdessen abgetriebenen Inhalts von *A'* vorbereitet. Zur Wiederbeschickung von Kessel *A* nach ungefähr einstündigem Stehen bei geschlossenem Schieber *z* zur Abkühlung wird der Inhalt der Polysulfatschale *C* in Kübel *K* abgezogen, mittels Hebevorrichtung hochgezogen, und es wiederholt sich die Arbeit wie vorbeschrieben, indem etwa alle 4 Stunden abwechselnd Kessel *A* und *A'* neu mit Salpeter und Polysulfat beschickt werden. In gleicher Weise und mit denselben Vorteilen in Bezug auf Leistung und Kohlenersparnis kann mit

diesem Apparat die Salpeterzersetzung statt mit Polysulfat auch mit Schwefelsäure ausgeführt werden. Dies wird zweckmäßig in solchen Fällen geschehen, wo nicht die Herstellung von ausschließlich hochprozentiger Säure gefordert wird oder die Beschaffung von hochkonzentrierter Schwefelsäure, wie z. B. bei Herstellung derselben nach dem Anhydridverfahren, keine wesentlich höheren Unkosten verursacht als die geringerer Konzentration. Bei der Zersetzung des Salpeters mit Schwefelsäure ohne vorgängige Überführung in Polysulfat fällt natürlich das Hochbringen des in Schale *C* hergestellten Polysulfats fort und auch diese Schale selbst, falls nicht anderweitige Verwertung des Polysulfats beabsichtigt ist[1]).

Fig. 24.



Vergleicht man die Kosten für Errichtung einer alten Anlage für Salpetersäure mit einer solchen nach dem Übelschen Verfahren, so ergibt sich, daß für die gleiche Leistung, für Aufstellen der Apparate zur Entwickelung und Kondensation nur der halbe Raum beansprucht wird. Das Fabrikgebäude kostet also für die gleiche Gewichtsmenge an produzierter Salpetersäure nur die Hälfte und die Einmauerungskosten und die Ausgaben für gußeiserne Apparate sind viel billiger. Da der Betrieb ein kontinuierlicher ist, so genügt dieselbe Konden-

[1]) Dr. Übel machte bereits vor einigen Jahren die Beobachtung, daß, wenn man zu erhitztem, flüssigem Bisulfat verdünnte Schwefelsäure einfließen läßt, nur Wasserdampf entweicht und sich Salze bilden zunächst von der Formel $NaHSO_4$, H_2SO_4, dann bei weiterem Zufluß von Schwefelsäure und stärkerer Erhitzung: $Na_2S_2O_7$, $3H_2SO_4$. Diesen Salzen und den Zwischenprodukten gibt er den Kollektivnamen Polysulfat. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese an Säure angereicherten Sulfate wie rauchende Schwefelsäure wirken, jedoch natürlich nur in den Fällen gebraucht werden können, wo der Natriumgehalt der Verwendung nicht hinderlich ist.

sation für die Gewinnung der doppelten Menge Salpetersäure im Vergleich zum bisher üblichen Verfahren.

Was die Ersparnis bei den Herstellungskosten betrifft, so ist durch die bessere Ausnutzung der Wärme eine weit geringere Kohlenmenge nötig, und da die Arbeiter weniger Feuerungen zu bedienen haben und durch die Betriebsweise sich die Arbeit auf den ganzen Tag gleichmäßig verteilt, so reduzieren sich auch die Ausgaben für die Arbeitslöhne beim Übelschen Verfahren ganz wesentlich.

Ein englisches Patent (Claes, Nr. 1072, 1900) beschreibt die Fabrikation solchen „Polysulfats" aus gewöhnlichem Bisulfat und Schwefelsäure zu Verkaufszwecken.

Kitte für Salpetersäureretorten u. s. w. Ein guter, sehr hart werdender Kitt für die Retorten besteht aus 10 Tln. gepulverter Volviclava, 7 Tln. Eisenfeile, 7 Tln. Schwefelpulver, 7 Tln. feuerfestem Ton, 10 Tln. gemahlenen Schamottesteinen, mit möglichst wenig Wasser angefeuchtet und in die Fugen eingestemmt.

Für die Kondensationsapparate empfiehlt sich ein Kitt aus 5 Tln. heißem Leinöl, 2 Tln. Schwefel, 2 Tln. Kautschukabfällen mit so viel Schwerspat, daß ein zäher Teig entsteht, den man heiß anwendet.

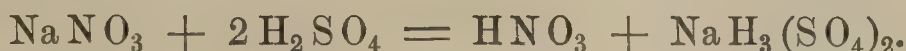
Der gewöhnliche Kitt für Salpetersäure und andere Säuren ist Asbestkitt. Nach Guttmann soll man 1 Tl. festes Wasserglas in 19 Tln. Wasser lösen (besser wird man 1 Tl. der gewöhnlichen 33 prozentigen Wasserglaslösung mit ihrem 8fachen Volum Wasser vermischen) in kleine Mengen Asbestpulver nach und nach hineinkneten, bis ein zäher Teig entsteht. Um sehr harten Kitt zu erhalten, setzt man etwas Schwerspatpulver zu, aber dies ist nicht anzuraten, wenn man Tonröhren auswechseln muß, weil man diesen Kitt nicht ohne Gefahr für die Röhren entfernen kann. Der Kitt wird in kleinen Mengen in die Fugen eingebracht und mit einem stumpfen Werkzeug eingestemmt. Die Oberfläche wird geebnet und mit etwas Wasserglaslösung befeuchtet. Wenn der Kitt in den Fugen schwindet, so kratzt man etwa 10 mm heraus und gibt frischen Kitt hinein.

Asbestkitt darf nie zuerst mit reinem Wasser in Berührung gebracht werden, das das Wasserglas herauslösen würde; man muß zuerst Säure (oder Säuredämpfe) darauf wirken lassen, um die Erhärtung durch die sich ausscheidende Kieselsäure zu bewirken.

Die aus den Retorten entweichenden Gase und Dämpfe enthalten neben Salpetersäure: Wasserdampf, Stickstoffperoxyd, Chlorwasserstoff (der fast vollständig in die beiden folgenden Gase umgewandelt wird), Chlor, Nitrosylchlorid und ein wenig Jod. HCl, Cl und $NOCl$ entweichen hauptsächlich anfangs infolge der Zersetzung von $NaCl$; aber gegen das Ende treten sie wieder auf, infolge der Zersetzung von Perchlorat. Sie sind alle in kalter Salpetersäure löslich und kommen daher in der gewöhnlichen, ungebleichten Salpetersäure vor.

Volney hat eine größere Zahl von Laboratoriumsuntersuchungen über die Vorgänge in der Salpetersäureretorte vorgenommen (Journ. Amer.

Chem. Soc. 1891, p. 246; 1901, p. 489; 1902, p. 226; Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 544, 1189). Das Schäumen tritt nach ihm immer erst im letzten Stadium ein, wenn die starke Säure übergegangen ist und die letzten Anteile des Salpeters plötzlich angegriffen werden. Jetzt ist neben $NaNO_3$ nur noch $NaHSO_4$ vorhanden, und entwickelt sich Wasserdampf. In der ersten Periode, wenn die Temperatur nicht über 100° ist, bildet sich eine Verbindung $NaH_3(SO_4)_2$, welche er als Trisulfat bezeichnet, die aber ein Tetrasulfat ist, durch die Reaktion:



$$NaNO_3 + 2H_2SO_4 = HNO_3 + NaH_3(SO_4)_2.$$

Zwischen 100 und 121° spielt sich die zweite Periode ab mit der Reaktion:



$$NaNO_3 + NaH_3(SO_4)_2 = HNO_3 + 2NaHSO_4.$$

In der ersten Periode destilliert reine Salpetersäure über, Siedep. 81 bis 88°; in der zweiten zersetzt diese sich zum Teil in niedrigere Oxyde und Wasser, so daß jetzt verdünntere Säure entsteht. Später unterschied Volney drei Perioden: 1. Temperatur 77 bis 122°, wo Säure von 77 bis 90° Siedep. überdestilliert. 2. Temperatur 130 bis 165°, überdestillierende Säure vom spez. Gew. 1,505, Siedep. 94 bis 100°. 3. Darüber zersetzt sich HNO_3 und gelbe Säure destilliert über. Arbeitet man bei vermindertem Luftdruck (s. u. Valentiners Verfahren S. 112 ff.), z. B. bei 300 mm, so geht die erste Periode bei 65 bis 100° vor sich, während die stärkste Säure dabei von 45 bis 75° siedet; die zweite Periode, wo das Polysulfat auf weiteres Nitrat wirkt, fängt dann bei 100° an und endet bei 120°, statt bei 165° unter gewöhnlichem Luftdruck.

[Volneys Versuche wurden im kleinen in Glasretorten gemacht. Im großen, beim Arbeiten in Eisengefäßen, lassen sich höhere Temperaturen nicht vermeiden und entstehen daher auch mehr nitrose Dämpfe. Das Schäumen im letzten Stadium schreibt man gewöhnlich der teilweisen Zersetzung von Bisulfat in Pyrosulfat und Wasser zu: $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$.]

Bei sehr starkem Vakuum (110 mm absoluter Druck) geht die erste Periode bei 74°, die zweite Periode (Einwirkung des Polysulfats) bei 85° vor sich. Die Außentemperatur des Bades war 140°; der Siedepunkt des Monohydrats, HNO_3, lag bei 30°. Bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure entstand starkes Schäumen, aber nicht mit 60 grad. Säure. Bei Anwendung der letzteren destilliert die meiste Salpetersäure ohne Schäumen bei 118°; bei 110 mm Druck bei 74°, mit geringem Schäumen; in beiden Fällen bestand der Rückstand aus Bisulfat mit Kristallwasser. Die entstehende Salpetersäure zeigte in beiden Fällen 1,38 spez. Gew. bei 21° und mußte zur Gewinnung stärkerer Säure mit konzentrierter Schwefelsäure umdestilliert werden.

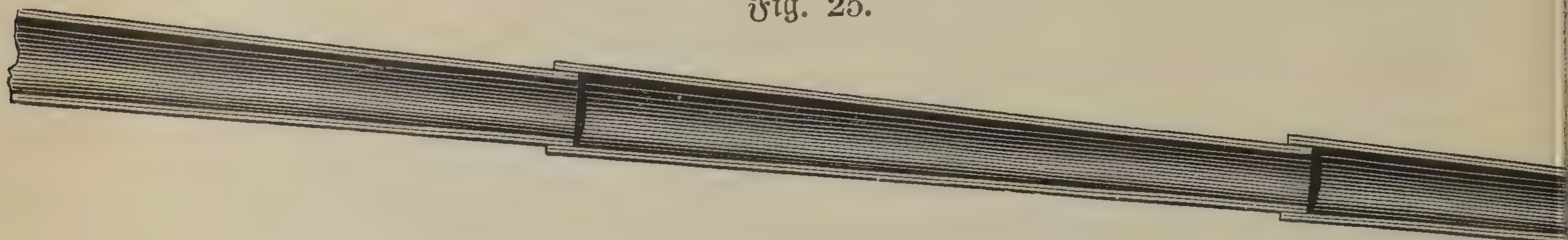
Die Kondensation der Salpetersäure ist im wesentlichen nur ein Abkühlungsprozeß, wird aber am besten in der Art ausgeführt, daß zunächst die stärkere und schwächere Säure, wie sie in den verschiedenen Stadien übergeht, besonders aufgefangen wird, und daß man wo möglich die S. 102 erwähnten Verunreinigungen aus der Säure entfernt hält und besonders behandelt. Es kommt uns jetzt sonderbar vor, daß man viele Jahre hindurch bei diesem Prozesse nur Luftkühlung anwendete; erst seit den letzten 10 oder 15 Jahren

ist die bei anderen Destillationsprozessen allgemein angewendete Wasserkühlung auch auf die Salpetersäure, und zwar durchaus erfolgreich angewendet worden.

Der früher allgemein angewendete Kondensationsapparat bestand ausschließlich aus einer Anzahl von Steinzeugvorlagen (Woulffschen Flaschen, Bombonnes, Turills), von denen je nach der Größe der Retorten 6 bis 20 oder mehr kombiniert werden. Zuweilen werden zwei oder drei solcher Vorlagen übereinander gestellt, um die Kühlfläche zu vergrößern.

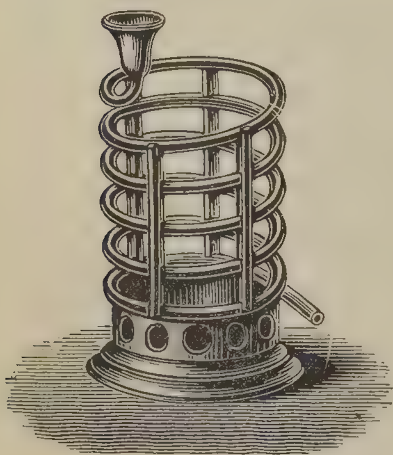
Je nach der beabsichtigten Konzentration der Salpetersäure läßt man diese Vorlagen leer oder beschickt sie mit ein wenig Wasser. Zuweilen, aber nur ausnahmsweise, werden sie auch auswendig mit Wasser gekühlt. Jede Vorlage hat einen Bodenhahn zum Ablassen der Säure; diejenige aus den beiden ersten Vorlagen ist stets durch etwas übergerissene Schwefelsäure und Eisen verunreinigt. Je weiter die Vorlagen von der Retorte abstehen, desto schwächer ist die Säure. Da diese Flaschen hin und wieder springen, so ist es zweckmäßig, sie auf mit einer Schnauze versehene schüsselförmige Unterlagen zu stellen. Die dafür angewendeten Kitte sind S. 102 beschrieben worden.

Fig. 25.



Solche Apparate findet man auch heute noch vielfach, namentlich in kleineren Fabriken, aber man muß sie für durchaus rückständig erklären, da die Luftkühlung dabei zu unvollkommen ist, die vielen Dichtungen sehr lästig sind und das häufig vorkommende Springen der Turills großen Schaden und Gefahr mit sich bringt, wobei auch die Kondensation der Dämpfe stets unvollkommen ist.

Fig. 26.



Eine gewisse Verbesserung besteht darin, daß man zwischen der Retorte und dem ersten Turill eine Leitung von Glasröhren anbringt, welche etwas konisch zulaufen und einfach ohne Verkittung ineinander gesteckt werden (Fig. 25); nur muß man dem ganzen System so viel Fall geben, daß die kondensierte Säure nicht in den Röhren stehen bleiben und durch die Fugen zurücktreten kann. Bei einer Länge von 3 bis 4 m (je länger desto besser) ist die Kühlung durch die Luft allein schon sehr wirksam.

Wasserkühlung wurde meines Wissens zum erstenmal von Göbel vorgeschlagen (Dingl. Journ. 220, 241), in Form eines geraden, an beiden Enden abgebogenen Glasrohres, das in einem Wassertroge lag. Dieses Verfahren hat sich vermutlich wegen häufigen Springens der Röhren kaum weiter verbreitet, obwohl es im Prinzip schon ganz rationell war.

Viel wirksamer und dauerhafter sind Steinzeugschlangen, in einem mit Wasser gespeisten Kühlbottich stehend. Zuerst wurden solche von Doulton

und Watts in Lambeth (London) angefertigt, wie sie in Fig. 26 gezeigt sind; seit längerer Zeit werden sie auch von mehreren deutschen Firmen, z. B. den Vereinigten Tonwarenfabriken in Charlottenburg, in vorzüglicher Qualität geliefert. Diese Schlangen ersetzen eine große Anzahl von Turills, halten oft über 300 Operationen aus und gestatten eine gute Fraktionierung der Produkte. Sie werden gewöhnlich nur bei Darstellung schwächerer Säure, bei 1,41 spez. Gew., angewendet.

Es gilt heute für unerläßlich, eine Vorrichtung anzubringen, um die aus der letzten Vorlage austretenden Gase noch mit Sicherheit aller nicht kondensierten, aber noch nützlich verwendbaren Stickstoffverbindungen zu berauben, ehe sie in das Kamin treten. Zuweilen ist dies in Schwefelsäurefabriken ein kleiner Gay-Lussacscher Absorptionsturm, bestehend aus übereinander gesetzten Tonröhren, gefüllt mit Koks und kontinuierlich mit Schwefelsäure von 60 oder 62° B. gespeist; die Gase treten unten ein und oben aus und geben dabei sämtliche salpetrige und Untersalpetersäure an die Schwefelsäure ab, welche unten als mehr oder weniger reiche „Nitrose" anlangt und als solche in der Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann. Auf je 1000 kg Salpeter verbraucht man 180 bis 200 kg Schwefelsäure und erhält dadurch, je nach dem Chlorgehalt des Salpeters, Stickstoffverbindungen entsprechend 3 bis 5 Proz. Salpetersäure von 1,33 spez. Gew.

Man kann auch (namentlich empfiehlt sich dies mehr für Salpetersäurefabriken, welche nicht in Verbindung mit einer Schwefelsäurefabrik stehen) den Koksturm anstatt mit Schwefelsäure nur mit

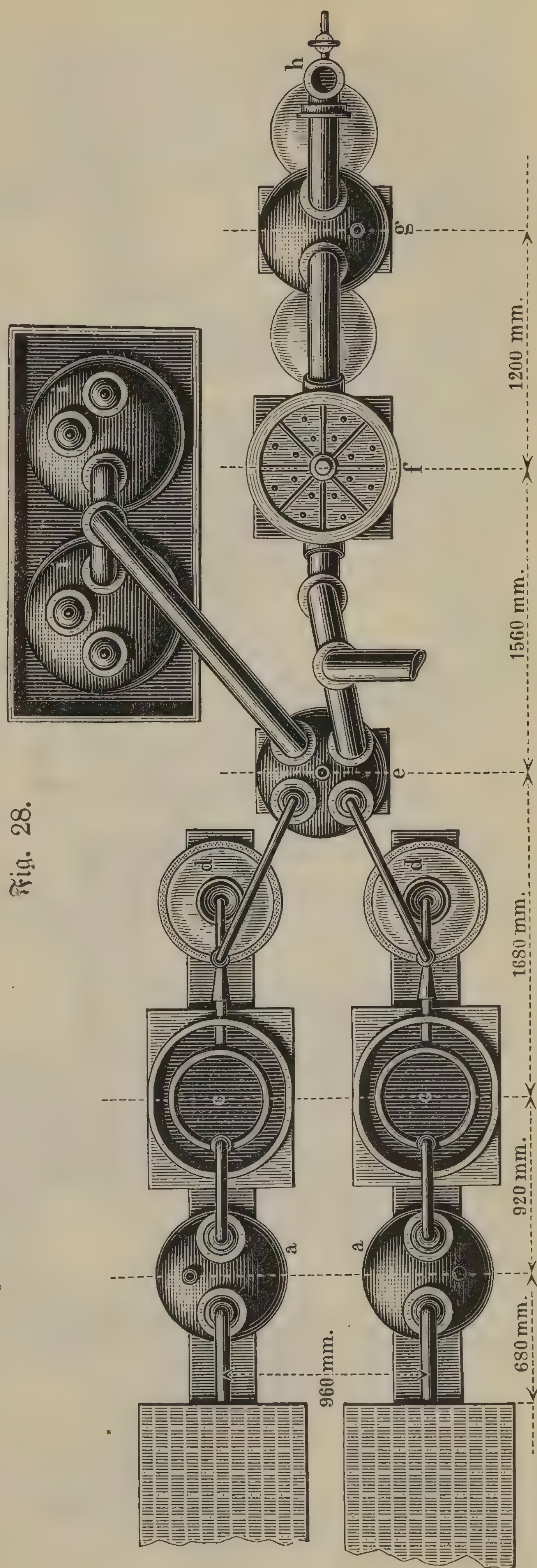


Fig. 28.

Wasser speisen. Wenn man dafür sorgt, daß immer überschüssige Luft vorhanden ist, so wird nicht nur der letzte Rest von Salpetersäure kondensiert, sondern auch nach der Formel $N_2O_4 + O + H_2O = 2HNO_3$ die Untersalpetersäure in Salpetersäure umgewandelt und so gleichfalls verwertet. Man benutzt ja dieselbe Reaktion schon in mehreren anderen Fällen, um die früher als unnütz verloren gegebenen niedrigen Säuren des Stickstoffs wieder in Salpetersäure umzuwandeln.

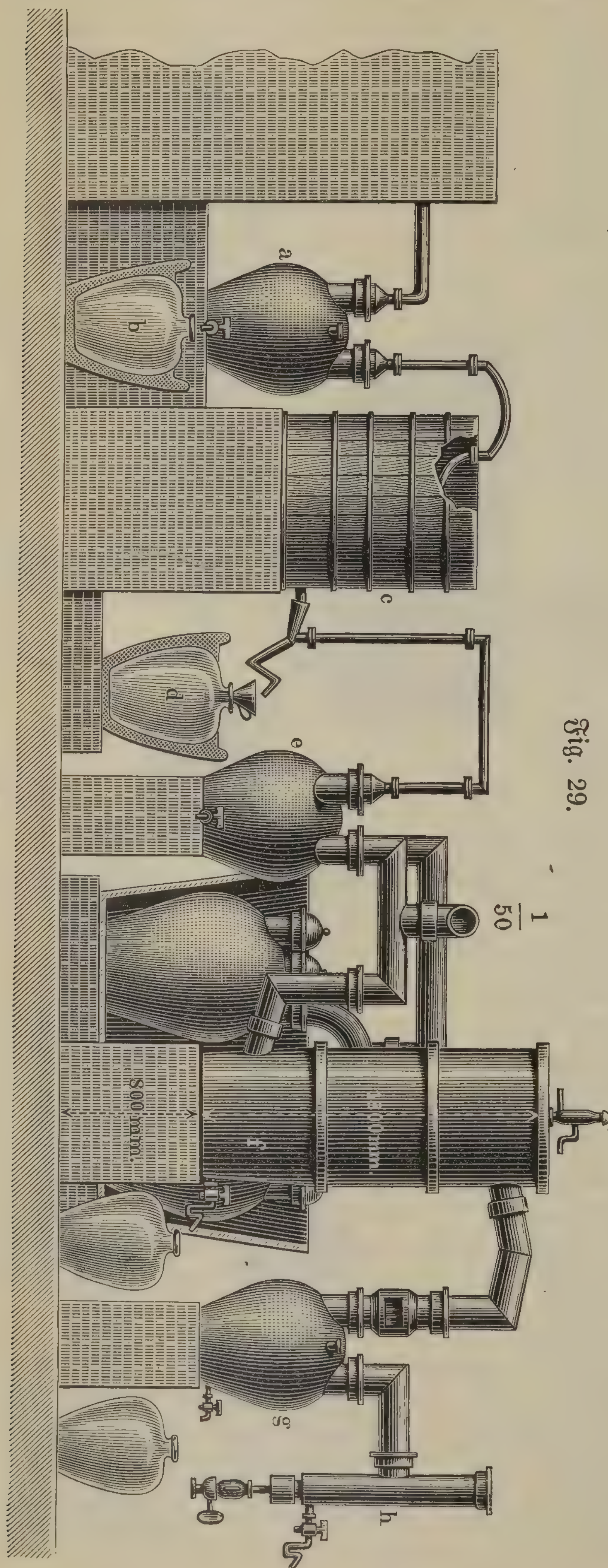


Fig. 29. $\frac{1}{50}$

Den Kokstürmen entschieden vorzuziehen sind die von dem Verfasser (mit L. Rohrmann) konstruierten „Plattentürme“, deren Konstruktion später (im 6. Kap.) im einzelnen beschrieben werden soll. Hier sei schon darauf hingewiesen, daß die Verwendung von Koks schon darum unmöglich rationell sein kann, weil dieser Salpetersäure zu salpetriger Säure und sogar Stickoxyd reduziert. Der Plattenturm besteht nur aus bestem säurebeständigen Steinzeug und ist so konstruiert, daß die bestmögliche Kondensationswirkung eintritt, indem die Berührung zwischen den Gasen und dem Wasser u. s. w. eine möglichst vielfache und innige ist. Fig. 27 zeigt die in der Tonwarenfabrik zu Krauschwitz für Salpetersäure ausgeführte Kombination. Es bedeutet hier *ABC* den aus Toncylindern zusammengesetzten Turm, *D* den Deckel mit

Fig. 27.

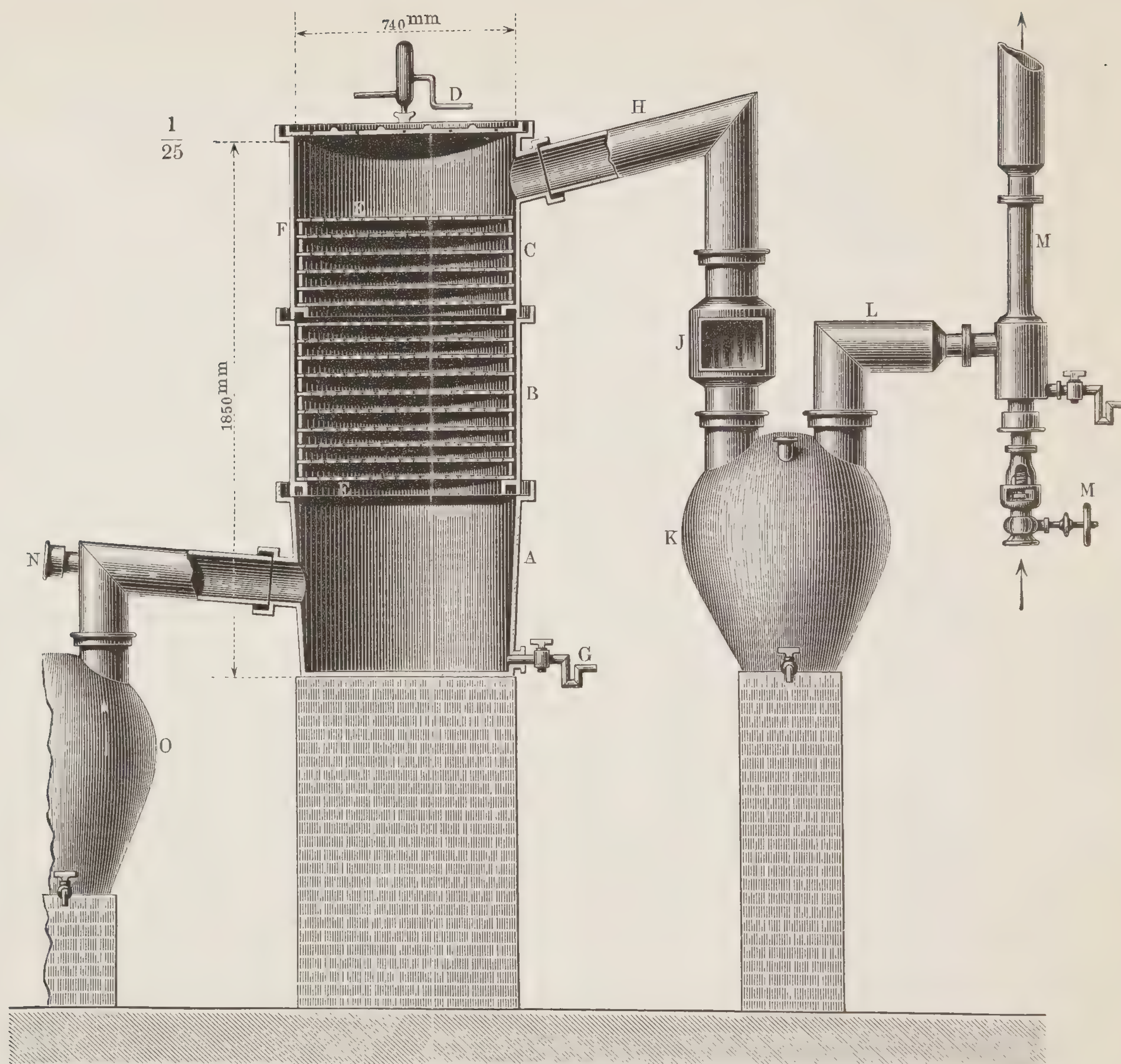
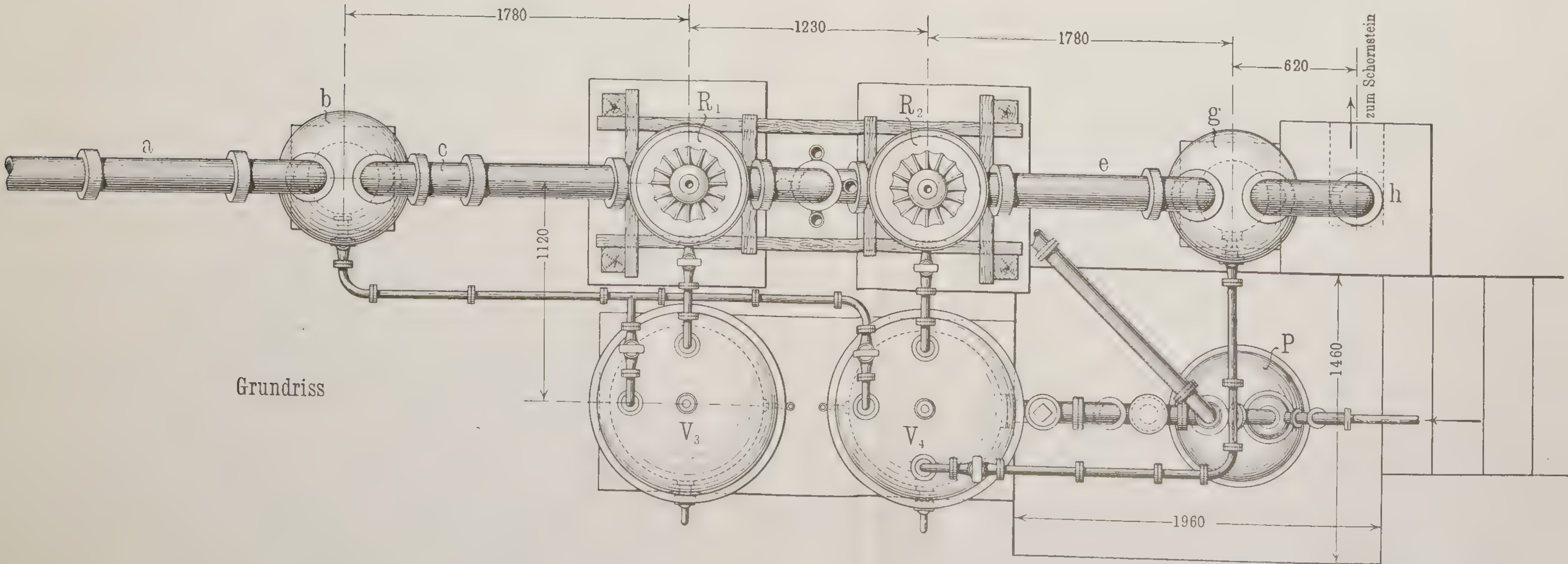


Fig. 30.

Ansicht, z. Th. Längsschnitt

1:40

Fig. 31.



Verteilungsvorrichtung (Näheres im Kap. 8), *E* die eigentümlich konstruierten (später zu beschreibenden) Platten mit je 1200 Löchern zu 6 mm Weite, *F* die Ringträger der Platten, *G* Ablaßhahn mit hydraulischem Verschluß, *H* Austrittsrohr, *J* Laterne zur Beobachtung der Kondensation, *K* Vorlage zur Auffsammlung des letzten Kondensats, *L* Vermittelungsrohr zum Injektor, *M* Injektor zum Aussagen von Luft durch den Rohrstutzen *N*, in Verbindung mit der letzten Kondensationsvorlage *O*.

Fig. 28 (a. S. 105) und Fig. 29 geben (in Vorderansicht und von oben gesehen) eine Zusammenstellung der ganzen Salpetersäurekondensation, wie sie von der Rohrmannschen Fabrik in Krauschwitz für eine Menge von Fabriken geliefert worden sind, für zwei Retorten zu je 300 kg Salpeterfüllung, zugleich mit Einrichtung für Raffinierung (Bleichen) der Salpetersäure (s. u.). *aa* sind Vorlagen für die unreine Säure, welche in die Ballons *b* abgelassen wird. *cc* Kühlschlangen, aus denen die reine Säure nach *d* fließt; *e* eine Vorlage, in der sich die abziehenden Gase sammeln, um in den Plattenturm *f* zu streichen, hinter dem wieder eine Vorlage *g* und der Injektor *h* kommen; *ii* sind „Abtreibetöpfe“ zum Bleichen der Säure, gleichfalls mit dem Plattenturm *f* verbunden.

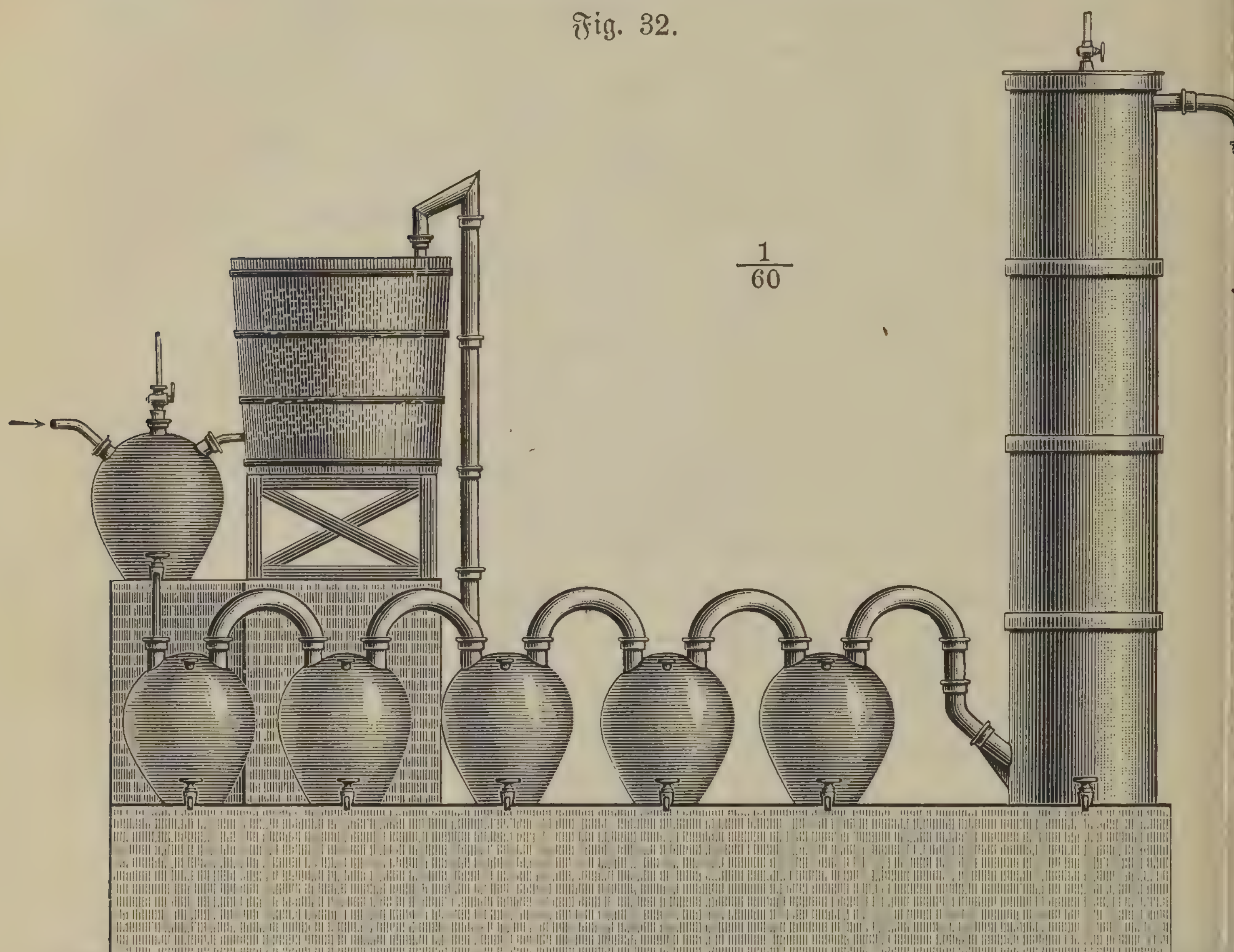
Apparate dieser Art dienen namentlich auch zur Wiedergewinnung (Regeneration) von Stickstoffoxyden in großen Mengen in Form von Salpetersäure nach der S. 106 gegebenen Formel durch Wasser und Luftsauerstoff, wie es bei der Behandlung von Abfallsäuren aus Nitrierungsvorgängen (Fabrikation von Nitroglycerin, Nitrocellulose, Nitrobenzol u. s. w.) erforderlich ist. In solchen Fällen muß man zuweilen auch mehrere Plattentürme kombinieren, wovon einer über dem anderen steht und die schwache Säure an die niedrigeren Türme abgibt. Die schwache Säure kann auch immer wieder zurückgepumpt werden, bis sie die hier überhaupt erreichbare Stärke von 1,38 bis 1,40 spez. Gew. erreicht hat.

Fig. 30 und 31 zeigen eine vollständige Regenerationsanlage für Salpetersäure, wie sie nach langjährigen Erfahrungen von H. H. Niedenführ ausgeführt wird. Das 150 mm weite Rohr *a* kommt von der Denitrierungskolonne; es wird am besten ziemlich lang gehalten, etwa 12 m, um die Gase zu kühlen. Diese streichen dann durch Vorlage *b* in den ersten Turm R_1; das Glasrohr *c* dient zur Beobachtung des Vorganges. R_1 ist mit 34 Lungeschen Platten gefüllt; R_2 enthält 30 solcher Platten und darüber 60 cm hoch Steinzeugkugeln. Das Verbindungsrohr zwischen beiden besitzt ein „Kirchhoff-Rohr“ *d*, um die Gase nach Bedarf mit Luft mischen zu können. *e* führt die Gase aus R_2 ab, durch die Regulierlaterne *f* nach Vorlage *g* und durch *h* in den Kamin; V_1 V_2 sind Behälter zur Speisung der Türme. V_1 erhält zuerst etwas Wasser, V_2 ist ganz mit Wasser gefüllt. Sobald die Denitrierung angeht, läßt man Wasser aus V_1 tropfenweise in R_1 laufen, aus V_2 nach R_2 aber in starkem Strahle, um alle nitrosen Dämpfe zu absorbieren. Die Flüssigkeit aus R_2 sammelt sich in V_4 und wird durch die „Plattsche“ Pumpe *P* nach V_1 und V_2 zurückgepumpt. Mit dieser schwachen Säure wird nun R_1 weiterhin in der Art gespeist, daß die hier entstehende Säure auf volle Stärke kommt und nach V_3 abfließt. Andererseits wird R_2 so gespeist, daß dort alle Stickstoffsäuren

zurückgehalten werden. Wenn die schwache Säure aus V_4 dafür nicht ausreicht, so setzt man Wasser zu, am besten von 50° C. Die in *b* sich kondensierende Säure wird nach V_3 oder V_4 abgelassen, je nach ihrer Stärke, die sich in *g* kondensierende immer nach V_4.

Die Chemische Fabrik Griesheim (D. R.-P. Nr. 59099) vereinigt die Kondensation der Salpetersäure mit deren Reinigung von Untersalpetersäure und Chlor, indem die Dämpfe aus der Retorte zunächst in ein bei 80° gehaltenes Turill und dann in einen schlangenförmigen Rückflußkühler laufen, dessen Temperatur durch das Wasser im Kühlbottich auf 40 bis 60°

Fig. 32.



gehalten wird. Was hier nicht kondensiert wird, besteht, außer ein wenig Salpetersäure, hauptsächlich aus Stickstoffperoxyd und Chlor und wird auf dem oben beschriebenen Wege zu (schwacher) Salpetersäure regeneriert. Die Hauptmenge der wirklichen Salpetersäure wird in der Schlange kondensiert und fließt in das erste, warme Turill zurück, wo sich eine reine, chlor- und untersalpetersäurefreie Salzsäure sammelt, die anfangs 48 bis 49° B. zeigt, am Schlusse der Destillation aber natürlich schwächer wird. [Bei Anwendung des Übelschen Verfahrens, S. 98, wird natürlich die starke Säure auch hier von der schwachen, aus dem Untercylinder stammenden Säure getrennt gehalten.]

Fig. 32 zeigt diesen Apparat deutlich. Wir bemerken, daß die Vorlage, welche die Säure aus dem Rückflußkühler empfängt, ein bis fast auf ihren

Boden reichendes Glasrohr enthält, durch das Luft eintritt; hierdurch wird die Austreibung von Untersalpetersäure, Chlor u. s. w. erleichtert und die Säure auch etwas abgekühlt. Die starke, reine Säure wird von Zeit zu Zeit in eine (hier nicht gezeigte) Vorlage abgelassen, wo sie genügend abkühlt, um in Ballons gefüllt zu werden; die hier aufsteigenden Dämpfe gehen ebenfalls in den Kondensationsapparat. Die oben aus der Rückflußschlange entweichenden Dämpfe gehen durch einige Vorlagen und schließlich in den Plattenturm. Die Temperatur im Kühlfasse steigt bei langsamer Destillation auf 40 bis 50°, bei starker auf 60°; man läßt immer kaltes Wasser einlaufen, aber vorsichtig, um die Temperatur nicht zu sehr zu erniedrigen.

Der Griesheimer Apparat wird meist mit den S. 91 ff. abgebildeten Retorten kombiniert, läßt sich aber natürlich auch bei allen anderen Systemen anwenden. Eine Beschickung von 400 kg ungetrocknetem Chilisalpeter und 450 kg Schwefelsäure von 95 Proz. gibt zuerst 2 Liter unreine Säure, die man besonders abläßt, dann 240 bis 250 Liter Säure von 48° B. = 91 Proz. HNO_3, mit weniger als 1 Proz. N_2O_4 (meist nur 0,5 Proz.) und ganz frei von Chlor. Dann kommen 60 bis 65 kg Säure von 42 bis 44° B., ganz klar, und 8 kg unreine Säure von 25 bis 30° B. aus dem Turm. Bei getrocknetem Salpeter bekommt man anfangs 250 Liter Säure von 49° B. = 93 Proz. HNO_3. Die schwächere 42 grädige Säure kann man in die Retorte zurückbringen und bei der nächsten Operation als starke Säure gewinnen. Das Bisulfat enthält etwa 30 Proz. „freie SO_3".

Das Griesheimer System hat sich seit einer Reihe von Jahren an mehreren Orten durchaus bewährt. Ihm sehr ähnlich ist das Verfahren von Skoglund (D. R.-P. Nr. 104 357 und 105 704), wobei zuerst starke Säure in einem Steinzeugapparate und dann schwache, unreine Säure in einem Bleiapparate (?) erhalten werden soll. Einen ähnlichen Zweck verfolgt auch der Apparat von G. Platt, Engl. P. Nr. 9133, 1901, wobei eine 25 m lange Schlange zwischen das Sammelgefäß und die Kondensationsbatterie eingeschoben wird.

Eine neue Art der Salpetersäurekondensation ist von O. Guttmann eingeführt worden (Engl. Pat. 8915, 1890; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 507; 1891, S. 538). Sein Apparat besteht ausschließlich aus Röhren von 2,5 m Länge und nur 8 mm Wandstärke (von der Krauschwitzer Tonwarenfabrik). Die ältere, auf Luftkühlung berechnete Form des Apparates ist in der 2. Aufl., S. 83 und 84 gezeigt. Bei einer Röhrenzahl von 15 bis 20 kann man eine Beschickung von 600 kg Salpeter in 10 bis 11 Stunden abtreiben und dabei namentlich sehr viel starke Säure erzielen. Am Ende der Röhrenbatterie befindet sich stets ein Lunge-Rohrmannscher Plattenturm (S. 106) zur Kondensation der nitrosen Gase in Form von schwacher Salpetersäure, wovon 5 bis 7 Proz. erhalten werden. Die sich in den Röhren kondensierende Säure fließt durch hydraulisch abgesperrte Ansatzröhren in ein „Kammerrohr" und dann in einen gemeinsamen Sammelbehälter.

Eine große Anzahl von Guttmannschen Apparaten sind nach dieser

älteren Konstruktion gebaut worden und haben sich recht gut bewährt, namentlich für Fabrikation von starker Säure. Im Laufe der Zeit hat Guttmann dann viele Verbesserungen angebracht. So bringt er neuerdings (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 37; D. R.-P. Nr. 73421) einen mit komprimierter Luft betriebenen Injektor in dem Ausgangsrohre aus der Salpetersäure-Retorte an, wo die Dämpfe noch gar nicht kondensiert sind; sie werden dadurch schneller abgesaugt und mit heißer Luft gemischt. Hierdurch soll angeblich der Gehalt an N_2O_4 auf 0,7 Proz. herabgemindert und während der ganzen Destillation eine farblose Säure von 97 Proz. erhalten werden [freilich müßte man ja dann nicht nur getrockneten Salpeter, sondern auch Schwefelsäure von über 97 Proz. anwenden, da ja durch die Spaltung von HNO_3 in NO_2, O und H_2O immer Wasser gebildet wird; so starke Schwefelsäure wird aber wohl nirgends verwendet].

Eine weitere wichtige Verbesserung ist der Ersatz der Luftkühlung durch Wasserkühlung. Man braucht dann nur noch sechs Röhren, wovon eine der Luft ausgesetzt ist und fünf sich in einem Kühlbottich befinden, durch dessen Boden sie mittels Kautschukdichtungen hindurchgehen. Nach Guttmann muß man hier alle Säure mit 96 Proz. HNO_2 und nur wenig über 1 Proz. N_2O_4 erhalten. Auch diese „Wasserbatterie" wird immer mit einem Plattenturme verbunden. Weitere Patente sind Engl. Pat. Nr. 18189, 1897 und 13694, 1901. Letzteres beschreibt eine Vorrichtung, um die Salpetersäure bei verhältnismäßig hoher Temperatur zu kondensieren und sie dadurch freier von niederen Oxyden zu erhalten.

Fig. 33 bis 35 zeigen eine Guttmann-Batterie neuesten Stils in der Art, wie sie nach Angaben von H. H. Niedenführ von der Krauschwitzer Tonwarenfabrik gebaut wird. Die Zeichnung erklärt sich selbst. Eine solche Batterie kann mit den gewöhnlichen Kesseln 600 bis 700 kg, mit größeren Kesseln sogar 1000 kg Chilisalpeter in einem Arbeitstage von 12 bis 14 Stunden bewältigen.

Hart (Engl. Pat. Nr. 17289, 1894) verwendet einen einerseits dem Guttmannschen wie andererseits den sonst angewendeten Kühlschlangen ähnlichen Kondensationsapparat für Salpetersäure, bei dem ein System von nur schwach gegen die Horizontale geneigten, übereinander liegenden Glasröhren in Anwendung kommt, die von einem senkrechten Standrohre ausgehen und in ein anderes senkrechtes Rohr einmünden; die Kühlung findet durch Aufspritzen von Wasser statt, welches dabei verdampft und sehr wirksam kühlend wirkt. Die Dämpfe gehen also gleichzeitig durch alle die geneigten Röhren hindurch. Hart behauptet, daß nach seiner Methode die Destillation doppelt so schnell als gewöhnlich, mit sehr geringem Brennstoffaufwand und sehr geringer Bildung von N_2O_4, eintrete. Jeder Apparat enthält 15 Röhren von 25 mm Weite und 1,8 m Länge, genügend zur Verarbeitung von 450 kg Salpeter in acht Stunden. Harts System hat sich in verschiedenen englischen und amerikanischen Fabriken gut bewährt.

Dieterle und Rohrmann (D. R.-P. Nr. 85240) befördern die Entwickelung der Salpetersäure aus der Retorte durch Einführung eines inerten Gases, was aber der Kondensation schaden muß. Rationeller wird der Zweck

Zu Seite 110.

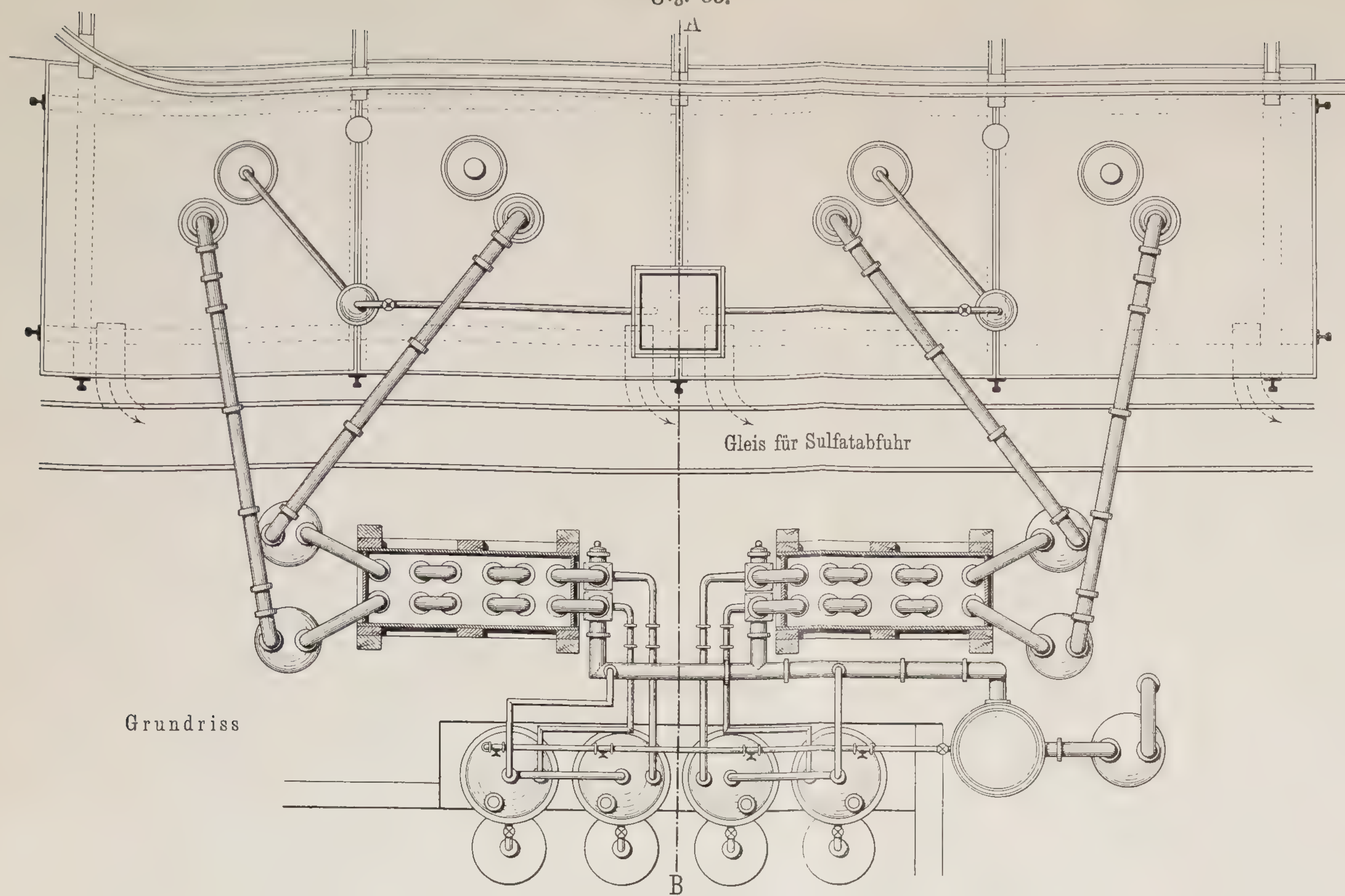


Fig. 33.

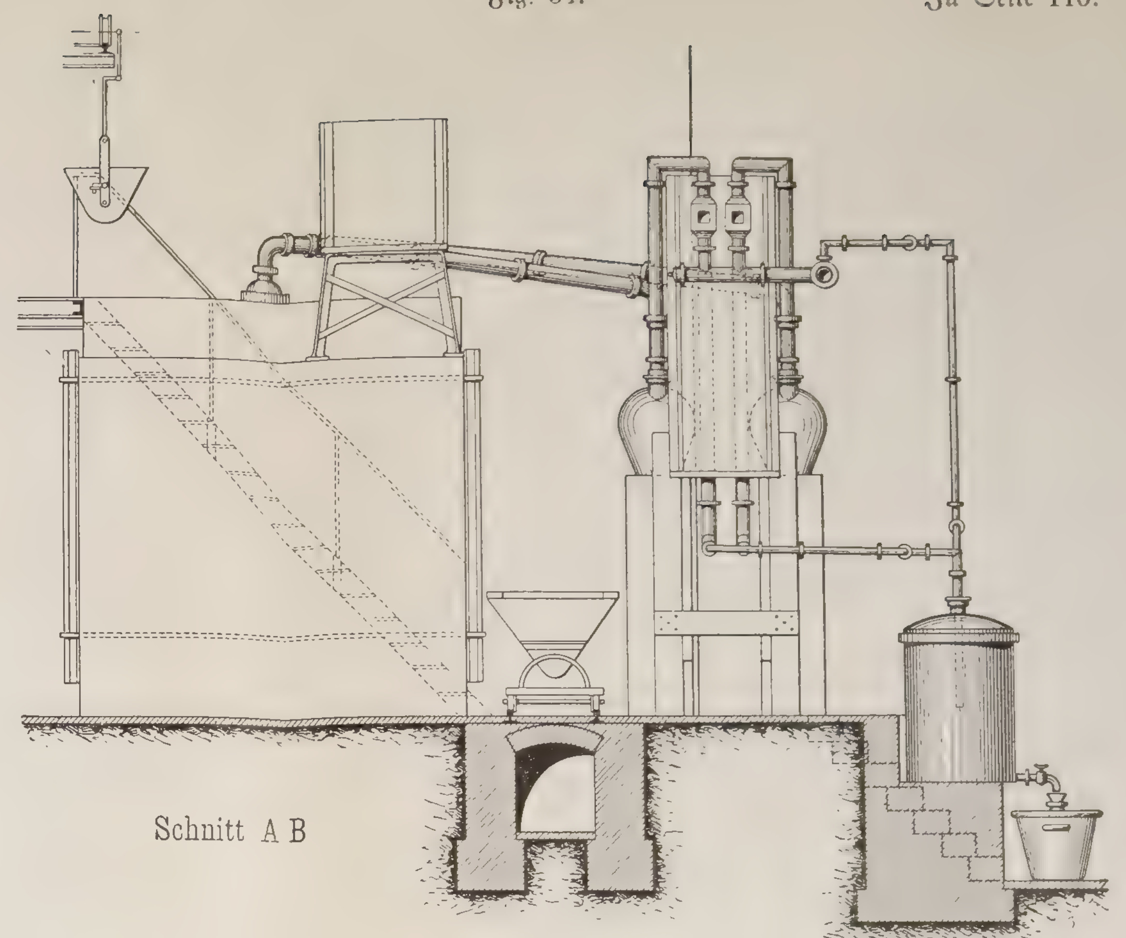


Fig. 34.

Fig. 35.

Längenschnitt

wie folgt durch Absaugung erreicht (vergl. auch Guttmanns Injektor, S. 109).

Die Fabrikation von Salpetersäure im luftverdünnten

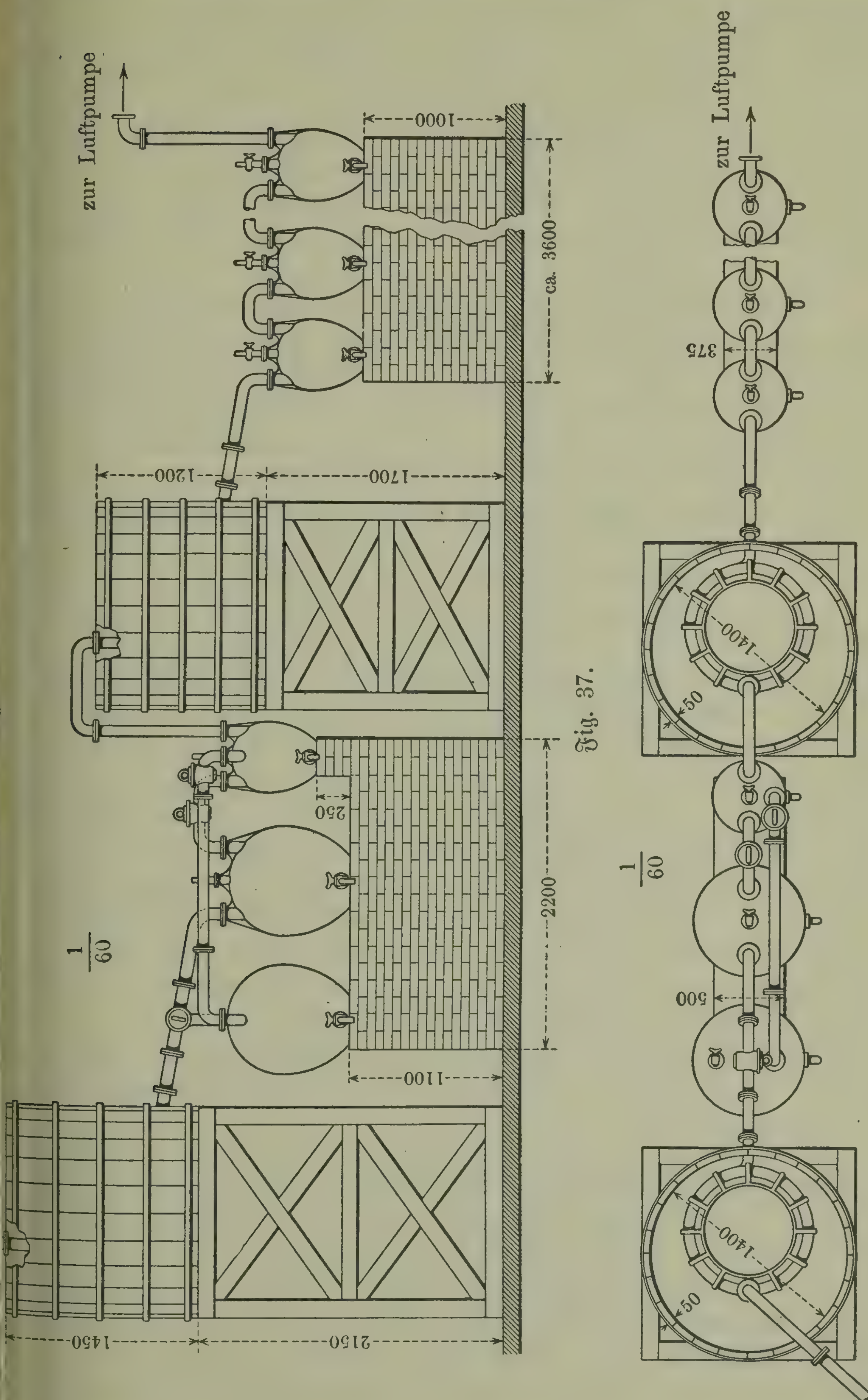


Fig. 37.

Raume wird von Valentiner (Deutsch. Pat. Nr. 63 207) in der Art ausgeführt, daß die zur Zersetzung des Natriumnitrats mit Schwefelsäure dienende stehende Retorte mit einer Kühlschlange und diese wieder luftdicht mit einer Vorlage verbunden ist, aus der (mit Einschaltung einer Woulffschen Flasche) die Luft durch eine Luftpumpe abgesaugt wird. Hierbei kann man höchst konzentrierte, reine Salpetersäure gewinnen. [Nach diesem Verfahren gewonnenes, ganz reines Salpetersäurehydrat kommt jetzt in den Handel. Daß man solches durch Anwendung der Destillation im luftverdünnten Raume erhalten kann, hatte ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 167 gezeigt. Die betreffende Nummer erschien am 15. März 1891; Valentiners Patent datiert vom 8. September 1891.] Fig. 36 und 37 verdeutlichen dieses System.

Hallwell (Chem.-Ztg. 1895, S. 118) macht über die praktische Ausführung des Verfahrens nähere Angaben. Die (in Fig. 18, S. 94 gezeigte) gußeiserne Retorte faßt eine Ladung von 800 kg Nitrat und hat eine der Kugelform sich annähernde Gestalt; sie wird nicht direkt von der Flamme, sondern nur von heißen Gasen umspült. Sie besitzt oben Stutzen zum Abdestillieren der Säure, zum Einfüllen von Nitrat, zum eventuellen Einlassen von Luft, für ein Thermometer (unten geschlossen) und zum Einsaugen von Schwefelsäure. Auf den 200 mm weiten Destillierstutzen ist ein zur Beobachtung des Inneren dienender Glascylinder aufgedichtet; dann kommt ein Tonkrümmer zur Verbindung mit der tönernen Kühlschlange. Diese hat 60 mm lichte Weite und etwa 4,7 qm Kühlfläche; sie endet in einem Verbindungsrohre mit Dreiweghahn. Dann kommen zwei Tonflaschen von 260 Liter Inhalt mit unterem Abflußhahn, eine kleinere von 80 Liter Inhalt, eine kleinere Tonschlange von 60 mm Lichtweite und 2,4 qm Kühlfläche, eine Tonflasche von 260 Liter Inhalt und fünf kleinere Tonflaschen von 80 Liter Inhalt, alle mit Ablaßhähnen am Boden und kleinen Lufthähnen oben. In der zweiten kleinen Tonflasche hinter der zweiten Kühlflasche wird Wasser, in der vierten Schwefelsäure vorgelegt; in diesen beiden Flaschen gehen die Eintrittsrohre bis in die Flüssigkeit. Die letzte Tonflasche ist direkt mit der Luftpumpe verbunden. Die beiden großen Flaschen hinter der ersten Kühlschlange empfangen den größeren Teil der kondensierten Säure und werden vermittelst des Dreiweghahnes abwechselnd eingeschaltet, so daß die Säure während des Betriebes abgezogen werden kann.

Die Dichtungen werden alle durch gerillte Flanschen mit Wasserglasasbestkitt besorgt, die durch das Vakuum um so dichter zusammengehalten werden; sie halten vorzüglich.

Nach dem Füllen mit Nitrat werden alle Stutzen geschlossen, die Luftpumpe wird angelassen und durch den betreffenden Stutzen nach Öffnung seines Hahnes wird Schwefelsäure eingesaugt. Sofort entwickelt sich viel Gas; zuerst Nitrosylchlorid, das meist bis in die Vorlagen hinter der zweiten Schlange geht. Wenn das Vakuum auf 500 mm Quecksilber gestiegen ist, wird angefeuert. Das Thermometer steigt auf 80° und wird während der Hauptphase auf dieser Temperatur gehalten. Die Luftverdünnung hält man auf 650 bis 670 mm. Zuletzt muß man die Temperatur auf 120 bis höchstens 130° steigern. Wenn

dabei nichts mehr übergeht, wird die Luftpumpe abgestellt und die Temperatur auf 170 bis 175° gesteigert, um das Bisulfat dünnflüssiger zu machen.

Durch die niedrige Temperatur wird die Zersetzung der Salpetersäure und die reduzierende Wirkung der Eisenwandungen auf ein Minimum gebracht. Die Ausbeute ist daher nach Hallwell fast gleich der theoretischen und fast ganz in Form von konzentrierter Säure. Bei nicht getrocknetem 95 prozentigem Salpeter und Schwefelsäure von 60° B. erhält man 95,7 Proz. der theoretisch gewinnbaren Säure mit einem Durchschnittstiter von 45° B. (78 Proz. HNO_3) und in den hinteren Vorlagen 3,8 Proz. als dünne, unreine Säure von 14° B., zusammen 99,6 Proz. Mit ungetrocknetem Salpeter und Schwefelsäure von 64° B. erhält man 99 Proz. als Säure von 46° B. (81 Proz. HNO_3) und 0,8 Proz. als dünne Säure, zusammen 99,8 Proz. Die dünne Säure läßt man in den Vorlagen, bis sie auf 36° B. gekommen ist. Mit trockenem Salpeter und Schwefelsäure von 66° B. erhält man wirkliches Monohydrat. Die Säure von 48° B. enthält nur 0,04 Proz. N_2O_3 und gar kein Chlor, während die sonst an Sprengstofffabriken gelieferte chlorfreie Säure von 48° B. 0,95 bis 1,92 Proz. N_2O_3 enthält.

Während man sonst nur Ladungen von 300 bis 400 kg Nitrat macht und dazu 15 bis 20 Stunden braucht, erfordert hier nach Hallwell eine Ladung von 800 kg nur sieben bis acht Stunden. Man macht bequem zwei Ladungen in 24 Stunden, also vier- bis fünfmal so viel wie sonst. Der Kohlenverbrauch ist 8 bis 9 Tle. für das Heizen und 6 bis 7 Tle. für das Vakuum, zusammen 14 bis 16 Tle. auf 100 Salpeter; bei dem alten Verfahren 32 bis 35 Tle. auf 100 Salpeter. Auch wird der Dampf und die komprimierte Luft für das Raffinieren gespart. Die Haltbarkeit der Retorten ist gewiß größer als früher, ebenso die der Tongefäße. Die ersten Vorlagen werden nur 35 bis 42° warm, die hinteren bleiben kalt; Springen tritt nie ein, noch weniger Zusammendrücken durch die Luft. Die Gefäße werden etwas starkwandig und fast kugelförmig gemacht. Sprünge in den Krümmern und schlechte Stellen in den Vorlagen werden durch Auflegen von in Wasserglas getauchtem Asbestpapier repariert. Bei zu starkem Schäumen, welches man durch den Glascylinder beobachten kann, wird durch Öffnen des Lufthähnchens sofort Ruhe geschafft. Der ganze Apparat nimmt nur eine Länge von 12 m, der Ofen eine Breite von 5,50 m, die Kondensation 1,50 m ein. Es sollen Apparate in größerem Stile, für 2500 bis 3000 kg, eingerichtet werden. Die hygienischen Bedenken der gewöhnlichen Salpetersäurefabrikation fallen beim Arbeiten im Vakuum natürlich vollständig fort.

Die immer noch aus der Kondensation entweichenden sauren Gase (besonders NOCl) würden die Luftpumpe schnell umbrauchbar machen, wenn man sie nicht in der letzten Vorlage durch Kalkmilch zurückhielte.

Weitere Mitteilungen über das Valentiner-Verfahren sind von Franke (Chem.-Ztg. 1897, S. 511 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 269) gemacht worden. Für je 1000 kg beschickten Salpeters soll man etwa 2½ cbm Kondensationsraum verwenden. Die Retorten sollen vollständig vom Feuer umgeben sein, oder aber man muß ihren Oberteil und das Gasrohr durch ein

säurefestes Futter schützen. Bei genügendem Kondensationsraum und guter Kühlung, und Vermeidung der Bildung von N_2O_4, sei das Ausbringen fast das theoretische, da nur die Chloride zum Teil entweichen können. Das Bisulfat ist frei von Stickstoffverbindungen; die erste, mit Wasser gefüllte Vorlage braucht selbst nach mehreren Operationen nicht gewechselt zu werden. Während der eigentlichen Destillation ist die Temperatur kaum 100°, aber später muß sie auf 175° steigen, um das Bisulfat genügend flüssig zu machen. Die dann entstehenden heißen Dämpfe können etwas von der kondensierten Säure zersetzen, wenn man sie nicht unmittelbar hinter der Retorte gut abkühlt. Theoretisch sollten 1000 kg 96 proz. Salpeter, mit 2 Proz. Wasser, behandelt mit 1000 kg 94 proz. Schwefelsäure 796,5 kg Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,486 (= 89,3 Proz. HNO_3) geben; aus 1000 kg 96 proz., vorher getrocknetem Salpeter und 1000 kg 96 proz. Schwefelsäure sollte man 771,5 kg Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,497 (92,2 Proz. HNO_3) erhalten, und in der Praxis sollte man nicht viel weniger bekommen. Aber bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure tritt starkes Schäumen ein (vergl. hier, wie überhaupt für Destillation im Vakuum, die Arbeit von Volney, S. 103), indem sich N_2O_4 bildet, weil die Säure den Salpeter nicht gleich vollständig befeuchten kann. Dies kann man vermeiden, wenn man mehr Schwefelsäure anwendet oder flüssige Salpetersäure in die Retorte bringt.

Valentiner ist jetzt dazu übergegangen, stärkere Säure nicht direkt bei der Zersetzung des Salpeters, sondern durch Destillation von schwächerer Säure mit konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum zu machen, aber diese doppelte Destillation kostet doch erheblich mehr Säure, Kohlen und Arbeitslohn als die direkte Destillation.

Bergmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1003) berichtet ebenfalls günstig über dieses Verfahren; nur müsse man jedenfalls das Nitrosylchlorid durch Anwendung von Kalkmilch in der letzten Vorlage zurückhalten. Für eine Beschickung von 800 kg Salpeter verbrauche man 250 kg Kohlen.

Dreyfus hat auf die Fabrikation von Salpetersäure im Vakuum bei einer Temperatur von 170 bis 190° ein englisches Patent genommen (Nr. 13 826, 1895).

Trotz des Übelstandes, daß man bei dem Valentiner-System starke Salpetersäure nur durch doppelte Destillation machen kann, hat es sich doch weit verbreitet. Infolge der niedrigen Temperatur hält sich die Apparatur länger, die Säure wird reiner und die Ausbeute ist fast die theoretische. Allerdings bemerkt Guttmann, daß letzteres bei allen gut geführten Fabriken zutreffe. 100 Tle. wirkliches $NaNO_3$ sollte 74,13 Tle. wirkliche HNO_3 geben, aber hiervon geht natürlich das entstehende NO_2 ab, und mindestens 5 Prozent wird stets als schwache „Turmsäure" erhalten.

Über die Vorzüge des Valentinerschen oder Guttmannschen Systems hat sich ein Streit entsponnen, der in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 413, 495, 571, 658 und 731 ausgefochten, aber kaum unzweideutig entschieden worden ist. Man kann nur sagen, daß diese beiden, nebst dem Übel-

schen und Griesheimer System, heute im Vordergrunde stehen und so annähernd gleiche Resultate geben, daß die Auswahl großenteils eine Frage der Anlagekosten und Patentgebühren sein wird.

Konzentration der Salpetersäure (vergl. Valentiners Verfahren, S. 114). Colin (Franz. Pat. Nr. 211 045) destilliert die verdünnte Salpetersäure in emaillierten eisernen Retorten. Crouard (D. R.-P. Nr. 62 714) setzt zu verdünnter Salpetersäure oder Abfallsäure starke Schwefelsäure oder eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium (!) zu und destilliert in Retorten, welche das Gemisch im Zickzackweg durchläuft. H. A. Frasch (Deutsch. Pat. Nr. 82 578) stellt sehr konzentrierte Salpetersäure dar, indem er die Dämpfe aus der Salpetersäureretorte durch einen über den Siedepunkt der Säure erhitzten Turm aufsteigen läßt, in welchem heiße, konzentrierte Schwefelsäure herabströmt, oder in dem andere wasserentziehende Mittel, wie wasserfreies Natriumsulfat oder gebrannter Gips, auf die gemischten Dämpfe wirken können. Der Mannnheimer Verein chemischer Fabriken (D. R.-P. Nr. 85 042) bringt zwischen der Retorte und der Kondensation einen Dephlegmator an, in dem die verdünnte Säure sich verdichtet und in die Retorte zurückläuft. Man hält den Dephlegmator auf einer Temperatur von 85°, so daß die starke Säure durch ihn in Dampfform hindurchgeht.

Der feste Rückstand von der Salpetersäurefabrikation, technisch als „Bisulfat“ bezeichnet (im Englischen „nitre-cake“), ist im wesentlichen ein Gemenge von neutralem und saurem Natriumsulfat, zuweilen mit kleinen Mengen von unzersetztem Nitrat. Er enthält etwa 25 bis 30 Proz. „freie Säure“, berechnet als SO_3, d. h. sauer reagierende Sulfate, und soll nur Spuren von Stickstoffsäuren zeigen. Wir behandeln ihn ausführlicher im zweiten Bande („Glaubersalz und Salzsäure“) und bemerken hier nur, daß der größte Teil davon in den Sodafabriken mit Kochsalz gemischt auf gewöhnliches Sulfat und Salzsäure verarbeitet wird. Ein Teil wird auch direkt an die Glashütten verkauft, wo das Bisulfat jedoch nur unvorteilhaft verwertet wird. Kirkmann (Engl. Pat. Nr. 5703, 1889) will es als Absorptionsmittel für Ammoniak anwenden, wobei aber das Na_2SO_4 gar nicht verwertet wird. Manche Fabriken sind gezwungen, es ganz wegzuwerfen. Über Verwendung zur Salpetersäurefabrikation selbst s. S. 117 und 118.

Giles, Roberts u. Boake (Engl. Pat. Nr. 11 979, 1890) wollen das sogenannte Bisulfat durch Zusatz von Schwefelsäure in ein „Pentasulfat“ $Na_2O, 5\,SO_3 + 3\,aq.$, umwandeln, welches in eisernen Trommeln oder gewöhnlichen Fässern transportiert werden kann und für gewisse Zwecke günstige Verwendung findet (vergl. Übels Polysulfat, S. 101 und Claes, S. 102).

Folgende Kostenberechnung für Salpetersäure, welche aus der Praxis stammt, mag hier wiedergegeben werden, obwohl sie schon ziemlich alt ist (wie schon aus dem hohen Salpeterpreise hervorgeht), und ich auch sonst nicht dafür einstehen kann.

a) Für Säure von 36° B. (33° D.):

4 Cylinder à 200 kg Natronsalpeter zu 40 Frcs.	320,00 Frcs.
800 kg Schwefelsäure 60° B. zu 7 Frcs.	56,00 „
500 „ geringe Braunkohle zu 1,80 Frcs. . .	9,00 „
2 Arbeiter zu 3,50 Frcs.	7,00 „
Zinsen und Abschreibung	10,00 „
Generalkosten	2,00 „
Verpackung u. s. w.	70,00 „
1050 kg Salpetersäure 36° B.	474,00 Frcs.
100 „ „ 36° „	45,14 „

b) Für Säure von 50° B. (53° D.):

300 kg Salpeter (getrocknet) zu 48 Frcs. . .	144,00 Frcs.
300 „ Schwefelsäure 66° B. zu 16 Frcs. . .	48,00 „
300 „ Braunkohle zu 1,80 Frcs.	5,40 „
Arbeitslohn	6,00 „
Diverse und Generalkosten	15,00 „
Kleine Ausgaben	14,00 „
180 kg Salpetersäure 50° B.	232,40 Frcs.
Abzüglich 250 Bisulfat zu 8 Frcs.	20,00 „

Also 100 kg Säure von 50° B. = 118 Frcs. (ohne Verpackung).

Sorel gibt folgende neuere Kostenberechnung aus einer französischen Fabrik (St. Gobain) für 100 kg Salpetersäure von 36° B. (33° D.), bei Anwendung von zwei großen Cylindern:

Aufsicht (¹/₄ des Lohnes des Vorarbeiters) . . .	0,59 Frcs.
Arbeitslohn	1,13 „
76,33 kg Salpeter zu 27 Frcs.	20,69 „
83,69 „ Schwefelsäure 60° B. (71° D.) zu 2,25 Frcs.	1,89 „
36 kg Kohlen zu 2,15 Frcs.	0,77 „
Beleuchtung	0,27 „
Reparaturen	2,55 „
Allgemeine Kosten	0,65 „
	28,54 Frcs.
Abzüglich 88,54 kg Bisulfat zu 2,25 Frcs. . .	1,99 „
Kosten von 100 kg Salpetersäure 36° B. . . .	26,55 Frcs.

Verwertung von Abfallsäuren aus Nitrierungsprozessen.

Sehr große Mengen von Salpetersäure, stets gemischt mit konzentrierter Schwefelsäure, werden für die Fabrikation von Nitrobenzol, Nitrotoluol und anderen bei der Fabrikation von Teerfarbstoffen gebrauchten Nitrokörpern verwendet; ferner für die Darstellung von Nitroglycerin, Nitrocellulose und anderen Materialien der Sprengstoffindustrie. Die bei der Farbstoff-

fabrikation auf diesem Wege entstehenden Abfallsäuren enthalten selten über 1 Proz. Salpetersäure, daneben 1/4 Proz. Nitrobenzol u. s. w. und können direkt im Gloverturm verwendet werden, wo neben der Schwefelsäure auch die Salpetersäure nutzbar gemacht wird. Besondere Denitrierungsverfahren werden für diese Abfallsäuren selten verwendet, am wenigsten mit der Absicht einer Wiedergewinnung der Salpetersäure, was die Kosten kaum decken würde.

Ganz anders steht es mit den Abfallsäuren der Sprengstoffindustrie. Die Nitroglycerinabfallsäure enthält etwa 10 Proz. HNO_3, 70 Proz. H_2SO_4, 10 Proz. H_2O; die Schießwollabfallsäure 11 bis 12 Proz. HNO_3, 80 Proz. H_2SO_4, 8 Proz. H_2O (bisweilen auch mehr Wasser). Wo es angeht, kann man sie ebenfalls im Gloverturm verwenden, unter sorgfältiger Aushaltung aller Öltröpfchen u. s. w. Wo man Schwefelsäureanhydrid macht, kann man sie durch dieses direkt verstärken und wieder benutzen.

Sonst aber muß man sie denitrieren, was durch Anwendung von Dampf geschieht und im Rückstand eine Schwefelsäure von etwa 1,60 spez. Gew. ergibt. Dabei entweichen die Stickstoffoxyde zum Teil bis zu NO reduziert und werden in der S. 107 beschriebenen Weise zu Salpetersäure regeneriert[1]).

Der beste Denitrierungsapparat besteht aus einer aus einem Stück hergestellten „Kochtrommel" aus Volvic-Lava, gefüllt mit Stücken von Feuerstein oder Quarz (vergl. 6. Kapitel). Dampf wird in solcher Menge eingeleitet, daß die abfließende denitrierte Schwefelsäure ein spezifisches Gewicht von etwa 1,635 zeigt; sie ist oft stark gefärbt und wird durch Eindampfen wieder konzentriert. Die aus der Kochtrommel entweichenden Dämpfe werden durch Ansaugen oder Einblasen mit Luft gemengt und durch sechs oder acht Vorlagen geleitet, worauf eine kleine Guttmannsche Batterie (S. 109) und dann ein Plattenturm (S. 106) folgt, der mit sehr wenig Wasser berieselt wird; zuletzt kommen dann noch einige Turills.

Für größere Anlagen dieser Art empfiehlt sich der von Niedenführ zusammengestellte und S. 107 beschriebene Apparat.

Verschiedene Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure.

Glock (D. R.-P. Nr. 110254) erhitzt Chilisalpeter in einem mit Rührwerk versehenen Kessel auf 120 bis 150° und läßt auf 100 bis 130° erwärmte Schwefelsäure im Äquivalent des Salpeters in dünnem Strahle einlaufen. Die Zersetzung wird am Schlusse durch Dampf oder einen dünnen Wasserstrahl befördert. Zuletzt bläst man Luft durch und schöpft das feste, pulverige, neutrale Natriumsulfat aus. Man kann auch das Nitrat gleich anfangs auf 250° erhitzen. [Dieses Verfahren sieht nicht sehr leicht durchführbar aus.]

Darstellung von Salpetersäure ohne Schwefelsäure. Campbell u. Walker (Engl. Pat. Nr. 9782, 1894) mahlen Bisulfat mit Chili-

[1]) Eine ausführliche Beschreibung der Denitrierung von Nitroglycerinabfallsäuren gibt Guttmann in seiner „Industrie der Explosivstoffe" und Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 456.

salpeter zusammen und behandeln das Gemisch in einer mit mechanischem Rührwerk versehenen Retorte.

Garroway (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 1191) mischt gewöhnliches Bisulfat mit Natriumnitrat, erhitzt das Gemisch in einer Retorte und bläst mittels komprimierter Luft einen nebelförmigen Strom von verdünnter Salpetersäure darüber. Die sich bildenden Stickstoffoxyde werden durch Luft und Wasser zu Salpetersäure vermittelst Türmen u. dergl. (S. 106) regeneriert. Man soll schließlich eine Säure von 96 Proz. erzielen können (dies ist ganz gewiß mit keinem der bekannten Apparate auf diesem Wege möglich!). Der Rückstand besteht aus neutralem Sulfat von 98,36 Proz. Dieses Verfahren soll seit drei Jahren in Glasgow ausgeführt werden.

Garroway (Engl. Pat. Nr. 2466, 1895) will auch Natriumnitrat mit Eisenvitriol oder Alaun erhitzen und aus dem Rückstande Natriumsulfat nebst Eisenoxyd oder Tonerde gewinnen. Derselbe patentiert die Zersetzung von Natriumnitrat durch Kieselsäure.

Sehr interessant sind die Verfahren, durch die Natriumnitrat in solcher Weise zersetzt werden soll, daß außer Salpetersäure sich Ätznatron bildet. Theoretisch sind diese Verfahren dem gewöhnlichen außerordentlich überlegen; man braucht keine Schwefelsäure, und es entsteht kein geringwertiges Bisulfat; vielmehr wird das Natron in seiner wertvollsten Form gewonnen. Aber keines dieser Verfahren ist in regelmäßigen Gebrauch gekommen. Sie leiden alle an dem Übelstande, daß die Zersetzungstemperatur sehr hoch ist, was besondere Formen von Retorten und große Abnutzung derselben verursacht und bewirkt, daß ein oft sehr beträchtlicher Teil der Salpetersäure zu niedrigeren Oxyden reduziert wird. Diese können ja durch innige Berührung mit Luft und Wasser zu Salpetersäure regeneriert werden (vergl. S. 107), aber nie ohne merklichen Verlust und man kann dabei nie direkt so starke Säure gewinnen, wie sie für die Fabrikation von Sprengstoffen und viele andere Zwecke erforderlich ist. Ich beziehe mich daher auf die Aufzählung dieser Verfahren im 3. Bde. d. W., 2. Aufl., S. 227 ff. und führe hier nur einiges neu Hinzugekommene auf.

Für das von Lunge und Lyte beschriebene Verfahren der Zersetzung von Natriumnitrat mit Eisenoxyd (D. R.-P. Nr. 74487) ist eine besondere Retorte konstruiert worden (D. R.-P. Nr. 90654), bestehend aus einem sich drehenden, schräg liegenden Cylinder mit inneren Hervorragungen und Vorrichtungen zur Speisung und zur Absaugung der Gase ohne Unterbrechung des Prozesses. Eine genaue Beschreibung des ganzen Verfahrens ist von C. F. Vogel im Eng. and Min. Journ. 1900, p. 408 gegeben worden.

Main, Stevenston und Mc Donald (Engl. Pat. Nr. 23819, 1898) erhitzen Natriumnitrat nebst Manganoxyden; Garroway (D. R.-P. Nr. 79699) mit Kalk und überhitztem Wasserdampf. Vogt (Engl. Pat. Nr. 22018, 1891) mit Kalk, Eisen oder Manganoxyden im Strome von Wasserdampf und Kohlensäure.

Darling und Forrest (Engl. Pat. Nr. 5808, 1894) wollen Salpetersäure durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalinitrat neben metallischem

Kalium oder Natrium erhalten. Dieses Verfahren wird durch das Patent Nr. 13171, 1895 auch auf die Erzeugung von Stickstoffoxyden (neben Natronhydrat) für die Schwefelsäurefabrikation ausgedehnt.

Darstellung von Salpetersäure durch direkte Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einflusse der stillen Entladung. Siemens u. Halske (Deutsch. Pat. Anm. S, Nr. 8134, 1894) wollen diese bekannte Reaktion, die unter gewöhnlichen Umständen viel zu langsam verläuft, dadurch befördern, daß sie Ammoniakgas zutreten lassen, worauf eine reichliche Bildung von Ammoniumnitrat eintritt, das sich in festem Zustande abscheidet und von Zeit zu Zeit entfernt wird.

Ein anderes Patent für Anwendung von Elektrizität ist das von Mc Dougall (Engl. Pat. Nr. 4843, 1899).

Crookes (Electr. World 33, 319; Fischers Jahresb. 1898, S. 307) zeigt, daß man durch Induktionsfunken pro Kilowattstunde 74 g $NaNO_3$ bilden kann, also 1000 kg durch 24000 Kilowattstunden. Dies würde heute mit den besten Dampfmaschinen und Dynamos etwa 500 Mark kosten und wäre daher gewiß nicht ökonomisch durch Dampfmaschinen, sondern nur durch sehr billige Wasserkraft zu erreichen.

W. Ostwald (Engl. Pat. Nr. 898, 1902) benutzt die bekannte Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure durch Katalyse unter dem Einflusse des Platins in neuer Weise. Er läßt Ammoniakgas, gemischt mit seinem zehnfachen Volum Luft, oder noch mehr, bei Rotglut über blankes Platin streichen, das mit einer Schicht von Platinschwamm oder Platinmohr überzogen ist. Das blanke Platin verursacht die Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure fast ohne jede Bildung von freiem Stickstoff. Das fein verteilte Platin beschleunigt beide Reaktionen, die zweite noch mehr als die erste. Wenn man eine mäßige Menge des fein verteilten Platins zugleich mit dem blanken Metall anwendet, so kann man so arbeiten, daß die Operation schnell, aber unter Bildung von nicht viel freiem Stickstoff vor sich geht. Denselben Effekt haben Iridium, Rhodium, Palladium, die Superoxyde von Blei und Mangan, die Oxyde von Silber, Kupfer, Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt.

Transport der Salpetersäure.

Die Salpetersäure wird gewöhnlich in Glasflaschen (Säureballons) oder in Tonkrügen verschickt. Starke, rauchende Säure, wenn sie in luftdicht verschlossenen Gefäßen enthalten ist, kann dabei, namentlich bei Sonnenhitze u. dergl., gefährliche Mengen von Dämpfen entwickeln. Guttmann empfiehlt, die Ballons lose zu bedecken mittels eines Glas- oder Porzellanbechers, der über den Hals gestülpt wird; ferner solle man das Verpackungsstroh durch Eintauchen in eine Lösung von Chlorzink oder Bisulfat unverbrennlich machen (dies wird das Stroh schnell zerstören; neutrales Sulfat ist jedenfalls vorzuziehen) und die dem Sonnenlicht ausgesetzte Oberfläche des Glases mit Kalk tünchen. Man solle auch die Ballons an einem vertieften Orte aufbewahren,

Fig. 38.

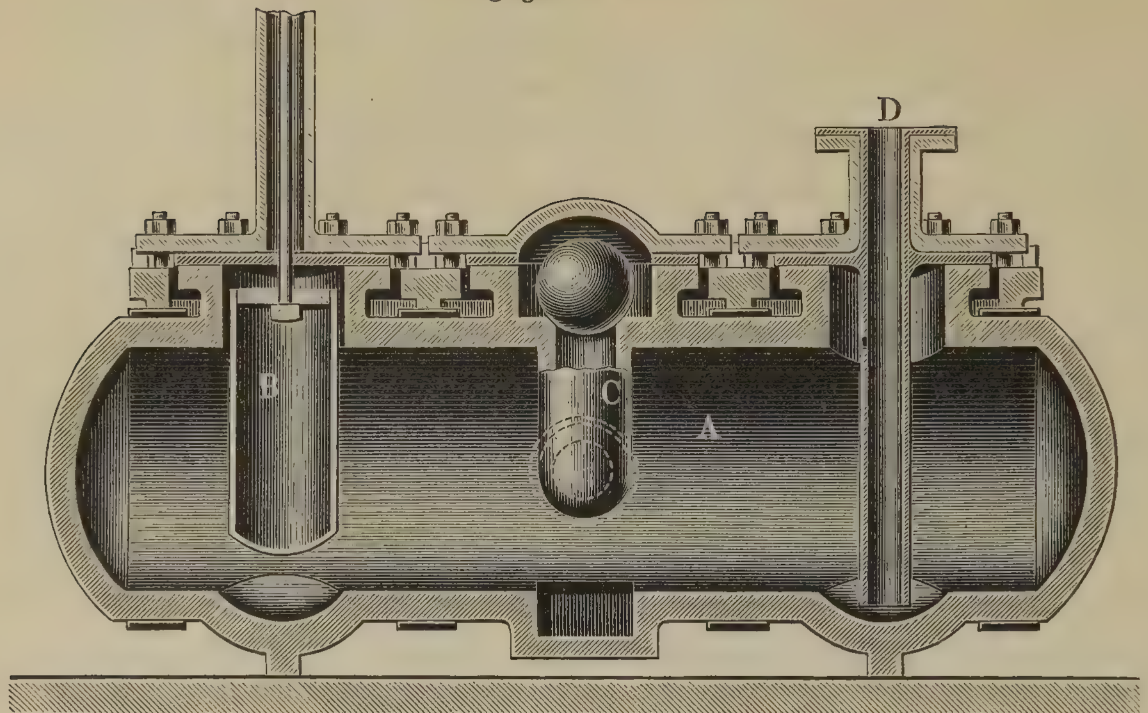

D
B
C
A

Fig. 39.

Metallleitung
Unterkante Reservoir
500
500
1000
50
300
c
e
300
d
275
450
b
a
Zufluss der Säure
700
500 mm

wo ein Bruch nicht so viel Schaden bewirke, weil man mit Wasser überschwemmen kann. Bisweilen entsteht durch Brechen eines Ballons eine Entzündung des Strohs durch die Salpetersäure, in welchen Fällen ein Einatmen der giftigen Dämpfe äußerst gefährlich ist. Überhaupt gehören die Dämpfe der Salpetersäure und der niedrigen Stickoxyden zu den schlimmsten unter den Mineralsäuren; sie wirken sowohl ätzend als blutvergiftend und zeigen die letztere Wirkung oft erst nach einigen Stunden.

Starke Salpetersäure kann in gußeisernen oder bleiernen Gefäßen aufbewahrt und behandelt werden, aber natürlich wird bei Verdünnung durch Feuchtigkeit aus der Luft oder anderswoher ein heftiger Angriff stattfinden. Aluminium widersteht auch etwas verdünnterer Säure.

Schutz gegen Unfälle durch Dämpfe von Salpetersäure und Untersalpetersäure. Hierüber werden wir im 6. Kapitel bei dem Gay-Lussac- und Gloverturm reden. An diesem Orte mögen nur die von der Berufsgenossenschaft für chemische Industrie niedergelegten Verhaltungsmaßregeln (Fischers Jahresber. 1899, S. 411) und der Bericht von Duisberg (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 492) erwähnt werden.

Eine Statistik über die Fabrikation der Salpetersäure ist mir nicht gelungen aufzustellen. Für 1894 schätzt die Firma Gehe u. Co. in Dresden die deutsche Salpetersäurefabrikation auf 54000 Tons, wofür 40000 Tons Chilisalpeter verwendet wurden.

Pumpen der Salpetersäure. Für diesen Zweck hat Paul Kestner in Lille ganz aus Steinzeug bestehende Pulsometer konstruiert, die sich sehr gut bewährt haben. Fig. 37 zeigt den Cylinder *A*, den Schwimmer *B*, das Luftventil *C* und das Druckrohr *D*. Alle Flanschen haben gut geschliffene und polierte Flächen und werden mit dünner Asbestpappe gedichtet. Der Betrieb ist genau wie derjenige des im 6. Kapitel erwähnten Pulsometers.

Ein anderes automatisches und kontinuierlich wirkendes Pulsometer ist von Plath konstruiert und wird von den Vereinigten Tonwarenwerken in Charlottenburg geliefert. Es besteht ebenfalls ganz aus Steinzeug, einschließlich der Ventile (Fig. 38). Die Säure kommt durch Ventil *a* an; die hohle Kugel desselben ist so belastet, daß sie in der Flüssigkeit gerade einsinkt und daher beim Einfließen derselben leicht gehoben wird. Wenn das Gefäß voll ist, so gelangt die Säure an das andere Ventil, dessen Kugel *b* so leicht ist, daß sie selbst auf Wasser schwimmt. Sie wird durch die Säure gehoben und schließt den oberen Luftkanal *c* ab. Die komprimierte Luft tritt nun durch *d* ein und drückt die Säure im Steigrohre *e* in die Höhe und in das obere Reservoir. Sobald das Gefäß leer ist, fällt die Kugel *b* herab, was durch die in *c* stehende Flüssigkeitssäule befördert wird. Die Druckluft kann jetzt nicht mehr eintreten, und da nun kein Gegendruck vorhanden ist, so wird *a* wieder gehoben und Säure aus dem unteren Reservoir tritt wieder ein. Dieses Spiel geht so lange fort, als Säure in dem unteren Reservoir und Druckluft bei *d* vorhanden ist. Die Kugeln *a* und *b* sind genau geschliffen. Diese Druckkessel werden zu 100 Liter (Mk. 375) und 200 Liter (Mk. 425) Inhalt angefertigt

und heben 2 bis 4 cbm pro Stunde. Bei einer neueren Form derselben ist dafür gesorgt, daß beim Beschicken keine Druckluft verloren geht.

Schärtler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 729) beschreibt einen von O. Guttmann konstruierten Injektor und einen kontinuierlich wirkenden Säuredruckkessel[1]) aus Steinzeug.

Analyse der Salpetersäure.

Die Salpetersäure wird häufig nur mit dem Aräometer untersucht, aber dies ist infolge des Einflusses des Stickstoffperoxyds (S. 86) ganz unsicher. Bei der Titration, die natürlich vorzuziehen ist, muß man bedenken, daß salpetrige Säure das Methylorange zerstört, aber dies kann auf dem im nächsten Kapitel bei Besprechung der Indikatoren gezeigten Wege vermieden werden. Durch Titrieren mit Natronlauge erfährt man den Gesamtgehalt an Säuren: d. h. HNO_3, N_2O_4 (welches dabei wie $HNO_3 + HNO_2$ reagiert), H_2SO_4 u. s. w. Man sollte daneben wenigstens noch durch Chamäleontitrierung ermitteln, wieviel N_2O_4 vorhanden ist.

Die Verunreinigungen der käuflichen Salpetersäure können folgende sein. Chlor, Schwefelsäure, fester Rückstand, Eisen sind in bekannter Weise leicht nachzuweisen. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure werden am besten bestimmt, indem man die Säure aus einer Bürette in eine warme, verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat einlaufen läßt, wie im nächsten Kapitel beschrieben werden wird. Der Einfluß der salpetrigen Säure auf das Volumgewicht der Salpetersäure ist schon S. 86 bemerkt worden.

Jod erkennt man, indem man 1 ccm zur Entfernung der niedrigeren Stickoxyde und zur Oxydation allen Jods zu Jodsäure kocht, mit 5 ccm vorher ausgekochtem Wasser verdünnt und einige Tropfen einer Lösung von Jodkalium und Stärke in luftfreiem Wasser zusetzt. Eine blaue Farbe zeigt die Anwesenheit von Jod in der ursprünglichen Säure durch die Reaktion:



$$HJO_3 + 5\,KJ + 5\,H_2O = 5\,KOH + 6\,J.$$

Nach Beckurts (Fischers Jahresb. 1886, S. 305) ist diese Reaktion weit empfindlicher als die gewöhnliche (Reduktion der Jodsäure durch Zink und Ausziehen des freien Jods durch Schwefelkohlenstoff); aber selbstverständlich muß man einen Gegenversuch machen, um sich zu überzeugen, daß das angewendete Jodkalium nicht von vornherein jodsaures Kali enthielt.

---

[1]) Im Original heißt es immer noch „Montejus“, während selbst die Franzosen nur „monte-acide“ sagen und den ersteren Ausdruck nur auf Zuckersaft anwenden.

Drittes Kapitel.

Eigenschaften und Analyse der technisch angewendeten Oxyde und Säuren des Schwefels.

Schwefeldioxyd, SO_2
(Schweflige Säure, Schwefligsäureanhydrid).

Das Schwefeldioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein farbloses Gas von erstickendem Geruch, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend. Selbst bei Verdünnung mit sehr viel Luft hat es noch eine sehr schädliche Wirkung auf die Pflanzenwelt (vergl. unten) und auf den tierischen Organismus.

Schwefeldioxyd besteht aus 50 Gew.-Proz. Schwefel und 50 Proz. Sauerstoff. Sein Volumgewicht ist von verschiedenen Beobachtern zwischen 2,222 und 2,247 (Luft = 1) gefunden worden; die Berechnung aus dem Molekulargewicht ergibt 2,2136. Ein Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2,8608 g. Sein Ausdehnungskoeffizient ist nicht genau gleich dem der Luft, sondern etwas größer, besonders bei niedrigeren Temperaturen, nämlich nach Amagat für jeden Grad Celsius:

zwischen 0° und 10°	0,004233	bei 150°	0,003718
„ 10° „ 20°	0,004005	„ 200°	0,003695
bei 50°	0,003846	„ 250°	0,003685
„ 100°	0,003757		

Seine spezifische Wärme ist 0,1544 (Wasser = 1) oder 0,3414 (Luft = 1); nach Mathias (Compt. rend. **119**, 404) zwischen — 20 und + 130° $= 0{,}3172 + 0{,}0003507\,t + 0{,}000006762\,t^2$.

Die Dichte von gesättigtem Dampfe von gasförmigem Schwefeldioxyd (d. h. in Berührung mit flüssigem SO_2), im Verhältnis für Wasser von 0° als Einheit, ist nach Cailletet und Mathias (Compt. rend. **104**, 1563):

bei 7,3° C.	0,00624	bei 45,4° C.	0,0218
„ 16,5° „	0,00858	„ 58,2° „	0,0310
„ 24,7° „	0,0112	„ 78,7° „	0,0464
„ 37,5° „	0,0169	„ 91,0° „	0,0626

bei 100,6° C. . . .	0,0786	bei 144° C. . . .	0,2195
„ 123° „ . . .	0,1340	„ 152,5° C. . . .	0,3426
„ 130° „ . . .	0,1607	„ 154,9° „ . . .	0,4017
„ 135° „ . . .	0,1888	„ 156° „ kritischer Punkt.	

Die Bildungswärme eines Moleküls SO_2 (= 64) aus gewöhnlichem, rhombischem Schwefel ist nach Thomsen = 71 080 W.-E., nach Berthelot = 69 260 W.-E.

Durch mäßige Abkühlung kann Schwefeldioxyd selbst ohne Anwendung von Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche farblos und beweglich ist, fast dieselbe Lichtbrechung wie Wasser besitzt und bei — 10° siedet. Wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur aus einem Behälter abläßt, so bleibt sie einige Zeit im flüssigen Zustande, indem die Verdampfung sie unter ihren Siedepunkt abkühlt. Die latente Wärme bei 0° = 91,2, bei 10° = 88,7, bei 20° = 84,7, bei 30° = 80,5. Die Dampfspannung ist

bei 0° = 0,53 Atmosphären Überdruck,
„ 10° = 1,26 „ „
„ 20° = 2,24 „ „
„ 30° = 3,51 „ „
„ 40° = 5,15 „ „

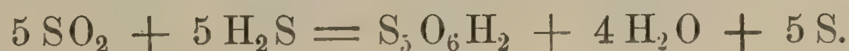
Das spezifische Gewicht von flüssigem Schwefeldioxyd bei verschiedenen Temperaturen ist von A. Lange (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 275) wie folgt bestimmt worden:

Spezifisches Gewicht	Spezifisches Gewicht	Spezifisches Gewicht
bei — 20° = 1,4846	bei + 10° = 1,4095	bei + 35° = 1,3441
— 10° = 1,4601	15° = 1,3964	40° = 1,3264
— 5° = 1,4476	20° = 1,3831	50° = 1,2957
0° = 1,4350	25° = 1,3695	60° = 1,2633
+ 5° = 1,4223	30° = 1,3556	

Er fand, daß absolut wasserfreies, flüssiges SO_2 bei 100° C. auf Eisen nicht einwirkt. Technisches Schwefeldioxyd hat ein wenig Einwirkung infolge der Gegenwart von etwas Wasser; die Einwirkung beginnt bei um so höherer Temperatur, je reiner das SO_2, also z. B. bei einem Wassergehalte von 0,7 Proz. bei 70°. Da flüssiges SO_2 nicht über 1 Proz. Wasser auflösen kann, so vermag selbst die denkbar unreinste Ware bei gewöhnlichen Temperaturen nicht auf die eisernen Transportgefäße einzuwirken. Das sich bildende Gemisch von Ferrosulfit und Thiosulfat wirkt als Schutzschicht. In Kälteerzeugungsmaschinen, die mit flüssigem Schwefeldioxyd arbeiten, wobei die Temperatur in den Pumpen ziemlich hoch ansteigen kann, sollte man nur vollkommen wasserfreies Schwefeldioxyd anwenden. Vergl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 300 u. 595.

Das Schwefeldioxyd entsteht beim Verbrennen des Schwefels und beim Erhitzen (Rösten) vieler Schwefelmetalle bei Luftzutritt; bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren sowohl auf die Salze der schwefligen Säure selbst (Sulfite) als auch auf diejenigen der Thioschwefelsäure (früher unterschweflige Säure genannt) und sämtlicher Polythionsäuren; beim Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefel, oder von konzentrierter Schwefelsäure mit Schwefel, Kohle, organischen Körpern, manchen Metallen; beim starken Erhitzen des Dampfes von Schwefelsäureanhydrid oder von Schwefelsäurehydrat neben Sauerstoff bezw. Wasser und beim Glühen vieler Sulfate, wobei das zuerst frei werdende Schwefeltrioxyd sofort in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt.

Es entsteht also auf sehr verschiedenen Wegen Schwefeldioxyd durch Reduktionsprozesse aus der Schwefelsäure und deren Anhydrid. Andererseits aber geht mit noch größerer Leichtigkeit das Schwefeldioxyd durch Oxydationsprozesse in Schwefelsäure über, und es ist daher eines der häufigsten und wirksamsten Reduktionsmittel. Unter gewissen Umständen (durch Einwirkung des Lichtes, des elektrischen Stromes oder sehr hoher Temperatur bei gleichzeitigem starken Druck) zerfällt das Schwefeldioxyd in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid. Bei Gegenwart von Sauerstoff, z. B. aus der atmosphärischen Luft, oder von leicht Sauerstoff abgebenden Körpern, wie der höheren Oxyde des Stickstoffs, des Mangans, des Bleies, bilden sich Schwefelsäure oder deren Salze. Eine sehr wichtige Reaktion ist auch diejenige mit Schwefelwasserstoff. Die trockenen Gase wirken, wie es scheint, gar nicht aufeinander ein. Auch bei Gegewart von Feuchtigkeit tritt keine Einwirkung ein, wenn die Temperatur über 400° ist (E. Mulder). Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Wasser und Schwefel, daneben aber immer Pentathionsäure, nach der Gleichung:



$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = S_5O_6H_2 + 4\,H_2O + 5\,S.$$

Zugleich geht daneben her noch der Vorgang:



$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + S_3,$$

und wiegt der eine oder andere vor, je nach dem Verhältnisse der beiden Gase in der Mischung.

Mit Wasser bildet das Schwefeldioxyd, SO_2, nicht die eigentliche schweflige Säure, SO_3H_2, sondern nur unter bestimmten Verhältnissen eine feste Verbindung mit bedeutend mehr Wasser (9, 11 oder 15 H_2O auf SO_2), über welche noch keine volle Bestimmtheit herrscht. Das Schwefeldioxyd löst sich jedoch in ziemlich bedeutender Menge in Wasser, und diese Lösung verhält sich in jeder Beziehung, als ob sie die eigentliche Säure, SO_3H_2, enthielte; daraus dunstet freilich schon bei gewöhnlicher Temperatur nur Schwefeldioxyd, SO_2, ab. 1 Maß Wasser absorbiert bei 0,76 m Druck und 0° beinahe 80 Maß SO_2. Der Absorptionskoeffizient ist nach Bunsen und Schönfeld bei Temperaturen zwischen 0 und 20°.

$$79{,}789 - 2{,}6077\,t + 0{,}029349\,t^2,$$

zwischen 21 und 40°:

$$75{,}182 - 2{,}1716\,t + 0{,}01903\,t^2.$$

Die gesättigte Säure enthält bei 0° 68,861 Maß gasförmiges SO_2 und hat ein Volumgewicht von 1,06091; bei 10° enthält sie 51,383 Vol. gasförmiges SO_2 und hat das Volumgewicht 1,05472, bei 20°: 36,208 Vol. SO_2, Volumgewicht 1,02386. Das absorbierte Gas entweicht nicht beim Gefrieren; beim Kochen erst nach längerer Zeit vollständig. Weingeist absorbiert ein viel größeres Volum Schwefeldioxyd (bei 0,76 m Druck und 0° 328,62 Volum SO_2).

Eine nicht sehr abweichende Tabelle über die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Wasser und verschiedener Temperatur bei 0,760 m Quecksilberdruck findet sich im Jahresbericht von Kopp und Will für 1861, S. 54.

Giles und Shearer (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 503) geben die folgende Tabelle über den Prozentgehalt der Lösungen von schwefliger Säure bei verschiedenen spezifischen Gewichten bei 15,5° C.:

Spez. Gew.	Prozent SO_2	Spez. Gew.	Prozent SO_2	Spez. Gew.	Prozent SO_2
1,0051	0,99	1,0297	5,89	1,0541	10,75
1,0102	2,05	1,0353	7,01	1,0597 (bei 12,5°)	11,65
1,0148	2,87	1,0399	8,08	1,0668 (bei 11°)	13,09
1,0204	4,04	1,0438	8,68		
1,0252	4,99	1,0492	9,80		

Scott (Wagners Jahresbericht für 1871, S. 219) gibt folgende Tabelle über die Volumgewichte der wässerigen schwefligen Säure bei 15°:

Prozentgehalt an SO_2	Volumgewicht	Prozentgehalt an SO_2	Volumgewicht	Prozentgehalt an SO_2	Volumgewicht
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0056	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

Erheblich höhere Zahlen werden von Pellet (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 171) angegeben, nämlich:

Tle. SO_2 in 100 Wasser:	1	2	3	4	5	6
Spez. Gew. bei 15 bis 17°:	1,0075	1,015	1,0225	1,030	1,0375	1,045

Ein Apparat zur Darstellung von Schwefligsäurelösungen in Wasser wird von Holzhäusel angegeben (D. R.-P. Nr. 49 164).

Lösungen von schwefliger Säure gehen in Gegenwart von Sauerstoff allmählich in Schwefelsäure über.

Nach Scott wendet man bei dem zur Darstellung von konzentriertem (nur mit Kohlendioxyd, aber nicht mit Luft gemischtem) Schwefeldioxyd in der Technik üblichsten Verfahren, nämlich bei dem Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle, die erstere am besten mit einem Gehalte von 74 Proz. SO_3 = 1,825 Volumgewicht an. Bei stärkerer Schwefelsäure wird ein Teil derselben zu Schwefel reduziert, welcher mit dem Eisen des Apparates Schwefeleisen geben kann, bei verdünnterer tritt Schwefelwasserstoff auf. Um das Präparat vollständig rein zu erhalten, solle man dem Waschwasser zweckmäßig schwefligsaures Blei oder grob zerkleinerte Kohle zusetzen.

Ihrer Konstitutionsformel entsprechend bildet die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen, gesättigte oder neutrale, SO_3M_2, und saure, SO_3MH, welche mit den Salzen der Kohlensäure isomorph sind.

Durch Vereinigung von trockenem gasförmigen Schwefeldioxyd und trockenem Sauerstoff unter dem Einflusse eines starken elektrischen Stromes entsteht nach Berthelot das kristallisierende Anhydrid der Überschwefelsäure, S_2O_7.

Schwefeldioxyd wird von wasserfreiem Baryumoxyd bei 200°, besser bei 230°, absorbiert; von Strontiumoxyd bei 230°, besser bei 290°; in beiden Fällen bildet sich das normale Sulfit. Calciumoxyd gibt damit bei 400° ein basisches Sulfit $Ca_6S_5O_{16}$, welches bei 500° in Sulfat und Sulfit zerfällt. Magnesia absorbiert SO_2 sehr langsam bei 326°, und bald darüber entsteht Sulfat (Birnbaum und Wittich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 651).

Die zwischen schwefliger Säure und den Oxyden und Säuren des Stickstoffs eintretenden Reaktionen werden in einem späteren Teile dieses Kapitels behandelt werden.

Schädliche Wirkungen der schwefligen Säure (des Hüttenrauches).

Die Menge von SO_2, welche in der Luft vorhanden sein kann, ohne der Gesundheit zu schaden, wird von Hirt (Gewerbekrankheiten, S. 15) auf 1 bis 3 Proz. angegeben; aber dies ist offenbar total unrichtig, wie auch die entsprechenden Angaben desselben Verfassers über die schädlichen Wirkungen anderer Gase. Ogata (Archiv f. Hygiene 1884, S. 223) fand, daß 0,04 Proz. SO_2 nach einigen Stunden Atembeschwerden verursacht; er konnte die Luft, welche 0,05 Proz. SO_2 enthielt, nicht einen einzigen vollen Atemzug tun. Sie ist ein akutes Blutgift.

Lehmann (Archiv f. Hygiene **18**, 180; auszügl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 612) hat Untersuchungen über die gesundheitsschädlichen Wirkungen der SO_2-Dämpfe gemacht. Nicht daran Gewöhnte werden durch 0,012 pro Mille sehr wenig, durch 0,015 pro Mille schon mehr belästigt. 0,030 pro Mille bewirkt nach wenigen Minuten heftiges Nasenbeißen, Niesen und

leichten Hustenreiz, was nach zehn Minuten wieder abnahm. Die Beamten und Arbeiter der Fabrik werden auch durch 0,037 pro Mille nur wenig belästigt, so daß die Empfindlichkeit gegen SO_2 durch Gewöhnung abzunehmen scheint.

Schweflige Säure ist auch der Pflanzenwelt sehr schädlich und ist einer der Hauptbestandteile des „Hüttenrauches", welcher so oft in Fabrikgegenden zu Klagen Veranlassung gibt. Allerdings enthält der Hüttenrauch andere schädliche Bestandteile, namentlich solche von saurer Natur, wie Schwefelsäure, Salzsäure und zuweilen Stickstoffsäuren. Indem wir die letzteren und an diesem Orte auch die Salzsäure außer Betracht lassen, wollen wir nunmehr eine Beschreibung der Wirkungen des gewöhnlichen Hüttenrauches geben, wie er vor allem durch metallurgische Operationen entsteht, und welcher hauptsächlich SO_2 und SO_3 enthält.

Eine ausführliche Untersuchung über den Einfluß des Hüttenrauchs zu Freiberg auf die Vegetation und die Gesundheit der Haustiere ist von Freytag angestellt worden (Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1873, S. 3 bis 73), aus welcher folgendes ein Auszug der Ergebnisse ist (nach Wagners Jahresber. 1873, S. 180): Die schweflige Säure, Schwefelsäure, arsenige Säure und die Zinksalze der Freiberger Hütten können unter ungünstigen Umständen auch noch bei den heutigen Kondensationseinrichtungen der Vegetation der benachbarten Grundstücke einen sichtbaren Schaden in der Weise zufügen, daß sie bei hinreichender Konzentration auf den schwach betauten Blättern aufgenommen werden, beim Verdunsten des Wassers die befallenen Organe korrodieren und genau in den Zustand versetzen, in welchen sie beim Erlöschen der Vegetation von selbst kommen. Diese Beschädigungen lassen sich stets schon durch den Augenschein und ebenso durch die chemische Analyse erkennen. Von einer Vergiftung des Bodens oder der ganzen Pflanze kann hierbei unter keinen Umständen die Rede sein. Die Annahme einer unsichtbaren Beschädigung der Vegetation durch die Hüttendämpfe und eines darauf begründeten Schadenersatzes ist unstatthaft und unzweckmäßig; denn sie widerspricht dem Grundprinzip aller exakten Forschung und gibt der urteilslosen Masse Veranlassung, immer neue Ansprüche für angeblich durch die Hütten erlittene Verluste zu erheben. Eine Abnahme des Nährwertes der Futtermittel bei sichtbarer Beschädigung der Blätter kann nur in dem Verluste dieser Blätter und der verringerten Befähigung der Pflanzen, Kohlensäure zu zersetzen und daraus organische Materie zu produzieren, gesucht werden. Die auf den Blättern der Futtergewächse haftenden Metalloxyde und Metallsalze können dem tierischen Organismus durch Entzündungen der Schleimhäute gefährlich werden und unter sehr ungünstigen Umständen den Tod herbeiführen; diese Tatsache läßt sich aber stets durch die Sektion und die chemische Analyse sicher feststellen. Die Annahme, daß die in der dortigen Gegend unter dem Rindvieh auftretende „Säurekrankheit" und die Tuberkulose durch den Hüttenrauch erzeugt werden, ist völlig unbegründet und muß ihr auf das Bestimmteste widersprochen werden. Freytag nimmt an, daß Luft, welche mehr als 0,003 Volumprozent SO_2 enthalte, der Pflanzenwelt schädlich sei.

Über die Einwirkung speziell der schwefligen Säure auf die Vegetation wurden von Schröder (Wagners Jahresber. 1874, S. 277) ausgedehnte Versuche angestellt, deren Hauptergebnisse folgende sind: Aus einer Luft, welche auch nur $^1/_{5000}$ ihres Volumens an schwefliger Säure enthält, wird dieses Gas von den Blattorganen der Laub- und Nadelhölzer aufgenommen; diese fixieren es zum größeren Teile; zum geringeren Teile dringt es in Holz, Rinde und Blattstiele ein, sei es als solches oder nach Oxydation zu Schwefelsäure. Nadelholzblätter nehmen auf gleicher Blattfläche weniger schweflige Säure aus der Luft auf als Laubholzblätter; die Aufnahme geschieht gleichmäßig über die ganze Blattfläche, nicht durch die Spaltöffnungen, und steht daher in keiner Beziehung zu deren Anzahl. Eine Hauptursache des schädlichen Einflusses der schwefligen Säure liegt in der dadurch bewirkten Depression der normalen Wasserverdunstung, deren Störungen mit der Menge der schwefligen Säure in Proportion stehen; am stärksten wird die Verdunstung bei Gegenwart von Licht, bei hoher Temperatur und bei trockener Luft durch Aufnahme von schwefliger Säure benachteiligt. Nadelholz wird bei gleicher Menge schwefliger Säure noch nicht sichtbar in seiner Transpiration herabgesetzt, wo sich bereits eine deutliche Einwirkung am Laubholz zeigt. Die Schädigung durch schweflige Säure ist größer, wenn die Aufnahme durch die Unterseite, als wenn sie durch die Oberseite stattfindet.

Andere, zum Teil denen Schröders widersprechende Mitteilungen über diesen Gegenstand sind von Stöckhardt gemacht worden (Zentralbl. f. Agrikulturchemie 1872, S. 15; auszüglich Wagners Jahresber. 1874, S. 278). Nach seinen Beobachtungen zu Zwickau schützt eine Entfernung von 630 m selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen, vorausgesetzt, daß diese durch mindestens 25 m hohe Schornsteine entweichen. Nadelhölzer sind weit empfindlicher als Laubhölzer; die absteigende Reihe der Empfindlichkeit ist: Tanne, Fichte, Kiefer, Lärche, Weißdorn, Weißbuche, Birke, Obstbäume, Haselnuß, Roßkastanie, Eiche, Rotbuche, Esche, Linde, Ahorn, Pappel, Erle, Eberesche. In den durch schweflige Säure korrodierten Pflanzenteilen ist nicht mehr diese selbst, wohl aber mehr Schwefelsäure nachzuweisen, als in den gleichen und gleichzeitig gesammelten Pflanzenteilen aus rauchfreien Gegenden.

Eine kurze Zusammenstellung der diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten hat Fischer in Dingl. polyt. Journ. **220**, 87 gegeben.

Schröder und Schertel (Wagners Jahresber. 1879, S. 234) fanden in gesunden Fichtennadeln 0,162 bis 0,234 Proz. SO_3; Schaden zeigte sich erst, wenn der Gehalt über 0,250 stieg; der höchste gefundene Gehalt war 0,592 Proz. bei Freiberg, 1,33 Proz. im Oberharz.

Fricke (Chem. Ind. 1887, S. 492) gibt folgende Unterschiede im Gehalt an SO_3 zwischen gesunden und beschädigten Pflanzen:

	Gesund	Beschädigt
Bohnen	6,119	6,551
Buchweizen	5,110	5,880
Gras.	7,105	8,336
Roggen	3,684	5,610
Weizen	2,179	4,412
Kohl	27,29	30,843
Hafer	2,926	6,783
Kartoffeln	13,00	17,50

In den meisten Fällen sind die Unterschiede zu gering, um sichere Schlüsse darauf bauen zu können. Hafer, Weizen und Kartoffeln widerstehen den sauren Gasen besser als junge Wiesenpflanzen.

Just und Heine (Chem. Ind. 1889, S. 252) fanden ebenfalls sehr wechselnden Schwefelsäuregehalt in angeblich durch SO_2 beschädigten Pflanzen, so daß dieser Weg, den Schaden nachzuweisen, sehr unsicher erscheint.

Morren (Chem. Trade Journ. 2, 188) zeigt, daß Blätter empfindlicher gegen SO_2 als Blüten sind. Wenn $^1/_{80\,000}$ davon in der Atmosphäre vorhanden ist, so zeigen sich die Blätter von Obstbäumen in drei bis fünf Stunden sichtbar angegriffen und diese Wirkung scheint fortzugehen, auch nachdem die direkte Einwirkung des Gases aufgehört hat. Alte Blätter sind meist empfindlicher als junge. Die Nerven werden am wenigsten angegriffen und bleiben meist grün. In Wasser gelöste schweflige Säure ist fast wirkungslos auf der oberen Blattfläche, während auf der Unterfläche jeder kleine Tropfen die Bildung eines auf beiden Flächen sichtbaren Flecks bewirkt. Eine solche Lösung geht nicht sehr schnell in Schwefelsäure über, deren Einwirkung ganz verschieden von derjenigen der schwefligen Säure ist.

König (Dingl. polyt. Journ. **229**, 299) beschreibt das Aussehen von Bäumen, welche durch den beim Rösten von Blende entstehenden Rauch geschädigt worden waren.

Hasenclever (Chem. Ind. 1879, S. 225) gibt farbige und photolithographische Abbildungen der durch saure Dämpfe und Metallsulfate auf den Blättern von Pflanzen und in Baumpflanzungen angerichteten Schäden, zugleich mit solchen, welche durch Frost, herbstliches Abwelken, Pilze, Dürre, Überwipfelung durch andere Bäume u. s. w. entstanden waren. Die letzteren gleichen den ersteren ungemein und werden daher oft mit Unrecht den chemischen Fabriken zugeschoben. Ebenso wenig ist die Bestimmung der Sulfate und Chloride in den geschädigten Blättern u. dergl. irgend ein sicherer Fingerzeig zur Entdeckung der wirklichen Ursache, wenn man an die ungeheueren Mengen Säure denkt, welche überall da, wo Kohlen in großem Maßstabe verbraucht werden, in die Luft gehen. Zu Stolberg bei Aachen, auf einer Grundfläche von 650 ha, schickten damals 220 Kamine täglich $34^1/_2$ Tons SO_2 durch Verbrennung von Kohlen und beinahe 51 Tons SO_2 aus Zinkhütten, Glashütten u. s. w. in die Luft, während die chemischen Fabriken nur 480 kg SO_2 und 750 kg HCl hinzufügen.

Daher sollte man die chemischen Fabriken nicht mit dem gesamten oder auch nur dem hauptsächlichen Schaden behaften, der in dieser Gegend entsteht.

Eine wichtige Arbeit über diesen Gegenstand ist diejenige von Hamburger (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 202). Seine auf zahlreiche Analysen von beschädigten Blättern gegründeten Schlüsse stimmen fast ganz mit denen von Hasenclever überein, nämlich darin, daß die Säuren des Hüttenrauches unzweifelhaft der Pflanzenwelt Schaden tun, daß aber eine große Unsicherheit über den bestimmten Nachweis hiervon in Spezialfällen besteht und daß auf alle Fälle die in gewöhnlichem Steinkohlenrauch enthaltene SO_2 sehr bedeutend zu der im Publikum den chemischen Fabriken ganz und gar zugeschobenen Schädigung beiträgt.

Ein Forstmann, Reuß, hat teils für sich, teils in Gemeinschaft mit Schroeder die schädlichen Wirkungen der schwefligen Säure auf Pflanzen studiert. Seine Schlüsse werden von einem anderen Forstmann, Borggreve, in seinem Buche: „Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk", Frankfurt 1895, kritisiert. Hasenclever hat verschiedene Irrtümer in dieser Kritik nachgewiesen. Aber alle Autoritäten stimmen darin überein, daß das Wachstum der Bäume nur dann durch Hüttenrauch behindert wird, wenn sichtbare Schädigungen der Blätter vorhanden sind. Wenn die Blätter oder Nadeln grün bleiben, so kann die chemische Analyse wohl die Gegenwart von Säuren nachweisen, aber keinen wirklichen Schaden feststellen.

Cl. Winkler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 378) schreibt den schädlichen Einfluß der Rauchgase von Ziegeleien hauptsächlich deren Gehalt an Wasserdampf zu, welcher bei der Abkühlung zur Kondensation von schwefliger Säure und Salzsäure führt.

Weitere Mitteilungen über den Einfluß des Hüttenrauchs und dessen Untersuchung sind diejenigen von Hagen (Chem. Zeit. 1896, S. 238); Ost (ebend. 1896, S. 165); Nissenson u. Neumann (Berg- u. hüttenm. Zeit. 1896, S. 145); Schröder u. Schmitz-Dumont (Dingl. polyt. Journ. **300**, 65); Ost u. Wehmer (Chem. Ind. 1899, S. 233); Seydler (Fischers Jahresb. 1899, S. 358); Ramann u. Sorauer (ebend. 1900, S. 332); Wislicenus (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 689).

Nachweisung und Bestimmung der schwefligen Säure.

Qualitative Reaktionen der schwefligen Säure. Der Geruchssinn ist ein sehr gutes Reagens auf die Gegenwart von SO_2, wo andere ihn reizende Säuren fehlen. Gasgemenge, welche SO_2 mit anderen Säuren zugleich enthalten, leitet man am besten durch ein Absorptionsmittel, z. B. Sodalösung, mit welcher man später die gewöhnlichen Reaktionen auf SO_2 anstellt. Wenn man solche Gasgemenge durch eine Lösung von Kaliumpermanganat oder von Jod in Jodkalium streichen läßt, so werden sie entfärbt, wobei das Jod zu Jodwasserstoff reduziert wird. Die letztere Reaktion läßt sich auch auf Reagenspapier ausführen. Andererseits bläut sich ein Reagenspapier, dargestellt durch Eintauchen in eine Abkochung von 2 g Weizenstärke mit 100 ccm Wasser, mit

Zusatz einer Lösung von 0,2 g jodsaurem Kali in 5 ccm Wasser, durch SO_2, indem Jod frei wird. Man kann diese Reaktionen auch zum Nachweis von SO_2 verwenden, wenn solche durch Schwefelsäure aus ihren Salzen frei gemacht wird. Eine der besten Reaktionen auf SO_2, welche namentlich auch auf ihre Nachweisung in Schwefelsäure anwendbar ist, besteht in ihrer Reduktion zu H_2S durch reines Zink oder noch besser durch Aluminium in saurer Lösung. Der H_2S wird dann durch seine Reaktion auf Bleipapier oder durch die Purpurfärbung einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium nachgewiesen.

Wenn man eine neutrale oder mit etwas Natriumbikarbonat versetzte Lösung eines Sulfits gerade eben mit Essigsäure ansäuert und in eine ein wenig Nitroprussidnatrium enthaltende Lösung von Zinksulfat gießt, so entsteht eine rote Färbung oder ein solcher Niederschlag, entweder sofort, oder bei Anwesenheit von sehr wenig SO_2 nach Zusatz von etwas Ferricyankalium. Diese Reaktion wird nicht durch thioschwefelsaure (unterschwefligsaure) Salze hervorgerufen, welche sich außerdem von den Sulfiten dadurch unterscheiden, daß sie, meist allerdings erst nach einiger Zeit, beim Zusatz von starken Säuren einen Niederschlag von Schwefel geben.

Nach Reinsch kann man SO_2 erkennen, wenn man die Lösung mit einem blanken Kupferstreifen kocht, welcher dadurch geschwärzt wird, indem sich Schwefelkupfer bildet. Diese Färbung verändert sich nicht beim Erhitzen des Streifens in einem Glasrohre, während im Falle, daß die Färbung durch Arsen verursacht worden wäre, sich ein weißes Sublimat von arseniger Säure in dem Rohre bildet.

Nach Schützenberger kann man schweflige Säure in einer Lösung erkennen, wenn man ganz wenig Indiglösung zufügt und mit einem Zinkstäbchen umrührt; infolge der Bildung von unterschwefliger Säure, HSO_2 (Schützenbergers hydroschwefliger Säure), verschwindet die blaue Färbung, tritt aber bei Luftzutritt schnell wieder auf.

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure im freien Zustande kann in der unten für ihre Salze beschriebenen Weise, oder durch Titrierung mit Normalalkali stattfinden. Im letzteren Falle muß man jedoch darauf achten, daß der Farbenumschlag nicht immer unter gleichen Verhältnissen eintritt, nämlich bei Phenolphtalein dann, wenn das normale Salz Na_2SO_3 gebildet worden ist, so daß also jedes Kubikzentimeter des Normalalkalis (= 0,031 g NaOH) dann 0,032 g SO_2 anzeigt. Natürlich darf man als Normalalkali nur Kali oder Natron, nicht Ammoniak verwenden, was für Phenolphtalein nicht angeht. Wenn man aber Methylorange als Indikator anwendet, so tritt der Farbenumschlag genau bei Bildung von $NaHSO_3$ ein, so daß jedes Kubikzentimeter Normalalkali 0,064 g SO_2 anzeigt. Lackmus gibt zwischen diesen beiden Grenzen stehende Resultate und ist daher hier nicht zu verwerten. Man kann daher freie SO_2 in Gegenwart stärkerer freier Säuren in folgender Art bestimmen. Man titriert eine Probe mit Methylorange und eine andere mit Phenolphtalein als Indikator; im letzteren Falle wird man mehr Alkali brauchen und der Unterschied der bei den beiden Titrationen verbrauchten Kubikzentimeter

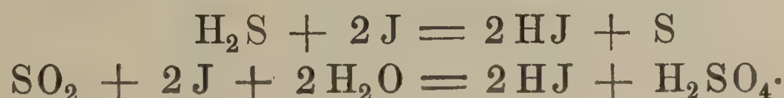
von Normalalkali, multipliziert mit 0,064, gibt die Menge der freien SO_2 (Lunge, Dingl. polyt. Journ. **250**, 230; Thomson, Chem. News **47**, 136; Blarez, Compt. rend. **103**, 69 führt dies nochmals ohne irgend welche Neuigkeit an).

Da die sauren Sulfite mit Methylorange neutral reagieren, so kann man mit diesem Indikator die über $NaHSO_3$ hinaus vorhandene SO_2 titrieren. Die im $NaHSO_3$ selbst vorhandene SO_2 kann man mit Normalnatron und Phenolphtalein titrieren, wobei jedes Kubikzentimeter 0,064 g SO_2 anzeigt. Normale Sulfite, wie Na_2SO_3, kann man mit Methylorange und Normal-Salzsäure oder -Schwefelsäure titrieren, indem die rote Färbung eintritt, sobald sich $NaHSO_3$ gebildet hat, und jedes Kubikzentimeter der Normalsäure zeigt hier 0,064 g SO_2 an.

Andere Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure, entweder im freien Zustande oder in ihren Salzen, gründen sich auf ihre reduzierenden Eigenschaften. Die hierfür dienenden Reagentien sind entweder $^1/_{10}$-Normaljodlösung oder Chamäleonlösung, welche hier nicht erst beschrieben zu werden brauchen. $^1/_{10}$-Normallösungen beider zeigen für jedes Kubikzentimeter 0,0032 g SO_2 an. Die für Bestimmung der SO_2 in Kiesofen-Röstgasen zu empfehlende Methode wird in einem späteren Kapitel beschrieben werden. Man muß besonders darauf achten, bei Bestimmung der SO_2 luftfreies Wasser anzuwenden. Dies ist jedoch nicht nötig, wenn man die Lösung der schwefligen Säure oder des Sulfits in die Jodlösung einlaufen läßt (Giles und Shearer, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 197 und 1885, p. 303).

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure geschieht oft durch Umwandlung in Schwefelsäure mittels Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w., worauf die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

In sehr großer Verdünnung mit indifferenten Gasen kann SO_2 neben H_2S vorkommen, z. B. in den Austrittsgasen von der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und freiem Schwefel nach dem Verfahren von C. F. Claus. Man bestimmt beide Gase, indem man das Gemenge durch Jodlösung in Jodkalium, und hierauf durch eine Lösung von Thiosulfat, leitet. Die Reaktionen sind:



$$H_2S + 2J = 2HJ + S$$
$$SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Demnach verändert nur SO_2, aber nicht H_2S die Acidität der Lösung über die dem Jodwasserstoff entsprechende Menge hinaus, während beide Gase auf Jod wirken, und jedes Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung stets 0,0032 Schwefel anzeigt. Man erfährt also den Gehalt an SO_2 durch Rücktitrierung mit Normalalkali unter Abzug der dem verbrauchten Jod entsprechenden Menge, denjenigen an H_2S nach Rücktitrierung der Jodlösung aus dem Unterschiede beider Bestimmungen. Man muß jedoch hinter der Jodlösung noch eine Absorptionsflasche mit Thiosulfatlösung anbringen, weil der Gasstrom stets Jod mit fortreißt, welches auf diesem Wege zurückgehalten wird. Man vereinigt die Lösung vor der Rücktitrierung mit der Jodlösung. (Näheres im zweiten Bande im Kapitel: Schwefelregeneration.)

Anwendungen der schwefligen Säure.

Die größte Menge der schwefligen Säure wird zur Fabrikation von Schwefelsäure dargestellt. Nächstdem kommt an Wichtigkeit ihre Verwendung zur Darstellung von Papierzeug aus Holz (Sulfit-Cellulose), wobei sie meist als Calciumbisulfit (das man auch als Lösung von $CaSO_3$ in schwefliger Säure ansehen kann) angewendet wird. Eine der ältesten Verwendungen der schwefligen Säure, in Form von brennendem Schwefel, ist die als desinfizierendes und fäulnisverhinderndes Mittel. Für den ersteren Zweck steht sie nicht mehr in so hohem Ansehen wie früher, nachdem es sich gezeigt hat, daß viele Krankheitskeime der Wirkung der schwefligen Säure längere Zeit Widerstand leisten. Die gärungs- und fäulnisverhindernde (pilzvertilgende) Wirkung der SO_2 kommt ins Spiel bei dem Schwefeln der Weinfässer, bei der Aufhaltung der Gärung der Bierwürze, bei der Leimfabrikation (wo sie zugleich als Bleichmittel wirkt) und in vielen anderen Fällen.

In der Textilindustrie wird schweflige Säure vielfach als Bleichmittel gebraucht, namentlich für Wolle, Seide, Stroh u. s. w. Es ist nicht ganz sicher, in welcher Weise sie hier wirkt; vielleicht durch Bildung einer Verbindung mit den Farbstoffen der Fasern. Früher nahm man an, daß die schweflige Säure beim Bleichen als reduzierendes Mittel wirkte; doch trifft dies jedenfalls nur in manchen, nicht in allen Fällen zu. Die reduzierende Wirkung der SO_2 wird bei vielen chemischen und metallurgischen Operationen benutzt.

Schwefelsäureanhydrid, SO_3

(Wasserfreie Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd)

besteht aus 40 Gewichtsprozenten Schwefel und 60 Gewichtsprozenten Sauerstoff. Es existiert nach Marignac [Arch. scienc. phys. nat. **22**, 225 (1853); **52**, 236 (1875); **58**, 228 (1877)] und Schultz-Sellack (Berl. Ber. **3**, 215) in zwei verschiedenen Modifikationen, einer flüssigen und einer festen. Das flüssige α-Anhydrid schmilzt bei $+16^0$ und beginnt bei $+35^0$ zu sieden (nach Schultz-Sellack siedet es bei 46^0). Volumgewicht bei $+13^0 = 1{,}9546$, bei $+20^0$ (geschmolzen) $= 1{,}97$. Es ist im geschmolzenen Zustande dünnflüssiger als Vitriolöl und, wenn ganz rein, farblos, gewöhnlich aber durch Staub braun gefärbt. Bei längerem Aufbewahren in gewöhnlicher Temperatur (unter 25^0) geht es in das feste β-Anhydrid über, dessen Schmelzpunkt sehr verschieden angegeben wird (von 50 bis 100^0); wahrscheinlich schmilzt es, anfangend bei 50^0, erst unter allmählichem Übergange in die α-Modifikation; es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich. Es bildet feine, federartige, asbestähnliche weiße Nadeln. Das β-Anhydrid ist nach ihm vielleicht ein Polymeres der α-Modifikation. Buff (Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 151) bestätigt dies. Nach R. Weber (Pogg. Ann. **159**, 313) wäre jedoch das nach seiner Methode völlig rein und wasserfrei dargestellte Schwefeltrioxyd bei der Sommertemperatur eine sehr bewegliche farb-

lose Flüssigkeit, welche bei langsamer Abkühlung zu langen, durchsichtigen, prismatischen, dem Salpeter ähnlichen Kristallen erstarrt, ganz verschieden von den weißen, opaken Kristallen des gewöhnlichen, nicht ganz wasserfreien Anhydrids. Diese Kristalle schmelzen bei $14,8^0$. Unter gewissen Umständen kann das Anhydrid, wie viele andere Körper, bedeutend unter seinen eigentlichen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden, erstarrt aber dann ganz plötzlich. Nach einem Jahr zeigt es noch dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das frisch bereitete. Weber verwirft daher die Annahme zweier isomerer Modifikationen und schreibt die von anderen beobachteten Erscheinungen dieser Art einem minimalen Rückhalt an Wasser zu. (Von Webers Beobachtungen scheint jedenfalls so viel richtig zu sein, daß der Übergang des leicht schmelzbaren in das schwerer schmelzbare, polymerisierte Anhydrid am leichtesten unter dem Einflusse einer äußerst kleinen Menge von Wasser vor sich geht.)

Aufgeklärt worden sind diese Verhältnisse erst 1891. Oddo (Rend. Acc. Lincei [5] **10**, 207; Chem. Centralbl. 1901, I, 969) erwies endgiltig das Bestehen der beiden Modifikationen durch kryoskopische Feststellung ihrer Molekulargewichte. Die bei $13,8^0$ schmelzende Verbindung ist das wirkliche Trioxyd, SO_3; die faserige Verbindung, welche nicht unverändert schmilzt, sondern sich bei 50^0 langsam und bei 100^0 schnell in SO_3 umwandelt, ist Dischwefelsäureanhydrid, S_2O_6. Das wirkliche SO_3 verbrennt organische Substanzen augenblicklich und verursacht tiefe Wunden; S_2O_6 ist viel weniger aktiv und kann mit den Händen berührt werden. Oddo schreibt die Strukturformel von SO_3: $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!>\!\!S{=}O$; diejenige von S_2O_6: $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!>\!\!S\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!S\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$.

Schenck (Lieb. Ann. **316**, 1) hält die flüssige Modifikation für eine Lösung des asbestähnlichen Polymers in wirklichem SO_3 im Zustande von labilem Gleichgewicht.

Die Bildungswärme eines Moleküls $SO_3 = 80$ Gewichtsteilen aus S und O_3 ist 103230 W.-E. (Thomson); aus $SO_2 + O = 34\,400$ W.-E. im festen oder 22600 W.-E. im dampfförmigen Zustande (Berthelot). Die Verdampfungswärme eines Moleküls SO_3 ist $= 11\,800$ W.-E.; die Auflösungswärme von 1 Mol. SO_3 in großem Überschuß von Wasser $= 39\,170$ W.-E. (Thomson).

An feuchter Luft bildet das Schwefelsäureanhydrid sofort dicke, weiße Nebel; mit Wasser zischt es wie ein glühendes Eisen; viele organische Körper werden dadurch sofort verkohlt. Bei völliger Abwesenheit von Wasser rötet es Lackmus nicht.

Das Schwefelsäureanhydrid gibt mit Schwefel verschiedene Verbindungen, deren Farbe bei absteigender Menge des Schwefels braun, grün und blau ist (in der blauen Verbindung hat Weber das Sesquioxyd, S_2O_3, nachgewiesen). Auch mit Schwefeldioxyd scheint sich eine bestimmte Verbindung, $SO_2 + 2\,SO_3$, zu bilden. Mit Wasser gibt das SO_3 augenblicklich die Schwefelsäure, SO_4H_2, und deren verschiedene Hydrate. Es ist jedoch nicht ganz leicht, das bei technischen Röstprozessen oft in größeren Mengen dampfförmig auf-

tretende Schwefelsäureanhydrid, selbst bei Anwendung von großen Wassermengen und vielfacher Berührung, *vollständig* als Schwefelsäure zu verdichten, und es müssen dazu ganz besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden.

Das Anhydrid, SO_3, zerfällt, durch eine stark glühende Röhre geleitet, in SO_2 und O, bildet sich aber bei etwas niedrigerer Temperatur aus diesen Gasen zurück, namentlich bei Gegenwart von Platin und von verschiedenen Metalloxyden. Wir werden die technische Anwendung dieser Reaktion später kennen lernen.

Für wissenschaftliche Zwecke wird das Schwefelsäureanhydrid durch schwaches Erhitzen von rauchendem Vitriol, oder durch Glühen von pyroschwefelsaurem Natron, $Na_2S_2O_7$, dargestellt; die Darstellung in völlig reinem Zustande beschreibt *Weber* a. a. O. Für technische Zwecke ist es früher nicht benutzt worden, teils wegen Kostspieligkeit seiner Darstellung, teils wegen der befürchteten Schwierigkeit seiner Handhabung und Aufbewahrung. In der neuesten Zeit jedoch ist es gelungen, seine Darstellung so viel billiger zu machen, daß gewisse Industriezweige das Anhydrid schon mit Vorteil verwenden; die Aufbewahrung desselben hat sich ungemein einfach gestaltet, da man es in Büchsen von Eisenblech versenden kann. Seine Handhabung ist allerdings dadurch unangenehm, daß die Berührung der Haut mit flüssigem oder eben durch Wasser schmelzendem Anhydrid sehr bösartige und langsam heilende Brandwunden verursacht. Seine fabrikmäßige Darstellung wird im elften Kapitel beschrieben werden.

Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$

(Dischwefelsäure),



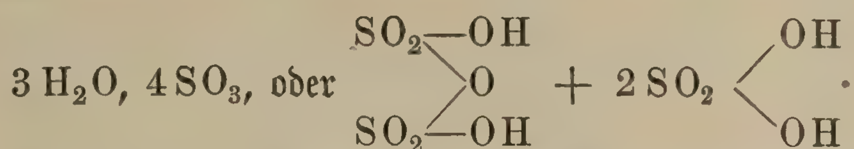
enthält die Bestandteile von 89,89 Teilen Anhydrid und 10,11 Teilen Wasser, oder von gleichen Molekülen Hydrat und Anhydrid. Durchsichtige, kristallinische Masse vom Schmelzpunkte 35°. Zersetzt sich schon bei mäßiger Erwärmung in Anhydrid, SO_3, und Vitriolöl, SO_4H_2.

Die Pyroschwefelsäure ist in dem *Nordhäuser rauchenden Vitriolöl* des Handels enthalten, welche neuerdings oft fast ganz daraus besteht und dann als „festes Oleum" in den Handel geht. Auch aus dem gewöhnlichen, flüssigen, rauchenden Vitriolöl ist die Pyroschwefelsäure leicht durch Abkühlen unter 0° zu erhalten. Man kann sie endlich auch durch vorsichtige Vermischung von Anhydrid und englischer Schwefelsäure erhalten; bei geringer Menge der letzteren entsteht nach R. *Weber* (a. a. O.) ein intermediäres Hydrat, $H_2SO_4 . 3SO_3$, welches 94,69 Proz. SO_3 entspricht.

Die Pyroschwefelsäure existiert auch in Salzen, von denen die der Alkalien am bekanntesten und wichtigsten sind. Das pyroschwefelsaure Natron, $S_2O_7Na_2$, entsteht z. B. durch Schmelzen des primären Natriumsulfats, SO_4NaH, in schwacher Glühhitze (unter 400°); bei Rotglut zerfällt es dann weiter in neu-

trales Natriumsulfat, SO_4Na_2, und Schwefelsäureanhydrid, SO_3; diese Reaktion wird zuweilen zur Darstellung des letzteren benutzt. In Berührung mit Wasser gehen die pyroschwefelsauren Salze allmählich wieder in primäre (saure) Sulfate über.

Es läßt sich auch eine Verbindung mit $14{,}44\,H_2O$ erhalten, welche in dünnen, durchsichtigen Prismen kristallisiert, an der Luft raucht und bei 26° schmilzt. Formel:



$$3\,H_2O,\ 4\,SO_3,\ \text{oder}\quad \begin{matrix} SO_2-OH \\ \rangle O \\ SO_2-OH \end{matrix} + 2\,SO_2 \langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\ .$$

Die rauchende Schwefelsäure, dessen fabrikmäßige Darstellung später (im elften Kapitel) beschrieben werden wird, ist ein Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Schwefelsäuremonohydrat oder Schwefelsäureanhydrid in wechselnden Verhältnissen, das demnach auch ganz verschiedene Erstarrungspunkte zeigt. Es raucht an der Luft und kocht bei 40 bis 50° mit Entwickelung von Anhydrid (oft 25 Proz. und darüber), während Monohydrat im Rückstande bleibt. Wasser führt es unter starker Erhitzung sofort in gewöhnliche Schwefelsäure über. Das früher in Böhmen dargestellte „Nordhäuser rauchende Vitriolöl" ist fast immer durch organische Substanzen braun gefärbt und enthält, seiner Darstellung nach, viele andere Verunreinigungen, namentlich Eisen, Natrium, Calcium, Aluminium u. s. w. als Sulfate, schweflige Säure, Selen, organische Materien u. s. w. Da in den Vorlagen bei seiner Darstellung englische Schwefelsäure vorgeschlagen wird, so muß das darin sich verdichtende rauchende Vitriolöl auch alle Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure enthalten.

Die folgenden Tabellen beziehen sich auf die Gemische von SO_3 und H_2SO_4, welche man unter dem Namen „rauchende Schwefelsäure" oder „Oleum" (von Oleum Vitrioli herstammend) zusammenfaßt, auch wenn sie meist aus Anhydrid, SO_3, bestehen und bei gewöhnlicher Temperatur fest sind.

Schmelzpunkte von Oleum (nach Knietsch, Berl. Ber. 1901, S. 4100; vergl. auch weiter unten bei „Schwefelsäure").

Prozente SO_3	Schmelzpunkt	Prozente SO_3	Schmelzpunkt	Prozente SO_3	Schmelzpunkt
0	+ 10°	35	+ 26,0°	70	+ 9,0
5	+ 3,5	40	+ 33,8	75	+ 17,2
10	— 4,8	45	+ 34,8	80	+ 20,0
15	— 11,2	50	+ 28,5	85	+ 33,0 (27,0°)[1]
20	— 11,0	55	+ 18,4	90	+ 34,0 (27,7)
25	— 0,6	60	+ 0,7	95	+ 36,0 (26,0)
30	+ 15,2	65	+ 0,8	100	+ 40,0 (17,7)

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte von frischen, noch nicht polymerisierten Säuren.

Siedepunkte von Oleum (Knietsch, a. a. O., S. 4110).

SO_3, total Prozente	SO_3, freie Prozente	Siedepunkt	Barometerdruck mm
82,3	3,64	212°	759
83,4	9,63	170	759
86,45	26,23	125	759
89,5	42,84	92	759
93,24	63,20	60	759
99,5	97,2	43	759

Auch die Dampfdrucke verschiedener Arten von Oleum sind a. d. O. angeführt; vergl. auch die Kurve S. 145.

Messel (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 573) gibt folgende spezifische Gewichte von rauchenden Schwefelsäuren des Handels, sowohl für 26,6°, der Bestimmungstemperatur, als auch umgerechnet auf 15,5°.

Beschaffenheit	Prozente SO_3	Spezifische Gewichte bei 26,6°	Spezifische Gewichte bei 15,5°
Flüssig	8,3	1,842	1,852
Flüssig	30,0	1,930	1,940
Kristallinische, salpeterähnliche Masse .	40,0	1,956	1,970
Kristallinische, salpeterähnliche Masse .	44,5	1,961	1,975
Kristallinische, salpeterähnliche Masse .	46,2	1,963	1,977
—	59,4	1,980	1,994
Flüssig	60,8	1,992	2,006
Flüssig	65,0	1,992	2,006
Flüssig	69,4	2,002	2,016
Kristallinisch	72,8	1,984	1,988
Kristallinisch	80,0	1,959	1,973
Kristallinisch	82,0	1,953	1,967

C. Winkler gibt die folgende Tabelle über die spezifischen Gewichte von rauchenden Schwefelsäuren bei 20°, bei der man jedoch bemerken muß, daß er nur mit Handelssäure arbeitete, und daß daher alle von ihm gefundenen Volumgewichte merklich höher als die der reinen Säuren sind; deshalb ist es auch nicht zu verwundern, daß die von Messel bei anderer Handelssäure gefundenen Werte mit Winklers Tabelle nicht ganz stimmen.

a	b		c		d	
	Gehalt an		Gehalt an		Gehalt an	
Volumgewicht bei 20°	Gesamt-SO_3	H_2O	SO_3	Schwefelsäure von 66° B. (84° D.)	Abdestillierbarem Anhydrid (SO_3)	H_2SO_4
1,860	81,84	18,16	26,45	73,55	1,54	98,46
1,865	82,12	17,88	27,57	72,43	2,66	97,34
1,870	82,41	17,59	28,76	71,24	4,28	95,76
1,875	82,63	17,37	29,95	70,05	5,44	94,56
1,880	82,81	17,19	30,38	69,62	6,42	93,58
1,885	82,97	17,03	31,03	68,97	7,29	92,71
1,890	83,13	16,87	31,67	68,23	8,16	91,84
1,895	83,43	16,66	32,52	67,48	9,34	90,66
1,900	83,48	16,52	33,09	66,91	10,07	89,93
1,905	83,57	16,43	33,46	66,54	10,56	89,44
1,910	83,73	16,27	34,10	65,91	11,43	88,57
1,915	84,08	15,92	35,52	64,48	13,33	86,67
1,920	84,56	15,44	37,27	62,73	15,95	84,05
1,925	85,06	14,94	39,49	60,51	18,67	81,33
1,930	85,57	14,43	41,56	58,44	21,34	78,66
1,935	86,23	13,77	44,23	55,77	25,65	74,35
1,940	86,78	13,22	46,46	53,54	28,03	71,97
1,945	87,13	12,87	47,88	52,12	29,94	70,06
1,950	87,41	12,59	49,01	50,99	31,46	68,54
1,955	87,65	12,35	49,98	50,02	32,77	67,23
1,960	88,22	11,78	52,29	47,71	35,87	64,13
1,965	88,93	11,08	55,13	44,87	39,68	60,32
1,970	89,83	10,17	58,81	51,19	44,64	55,36

Knietsch (a. a. O., S. 4101) gibt folgende Tabelle der spezifischen Gewichte vom Oleum, nach dem Kontaktverfahren hergestellt. Die Wägungen wurden bei 15° gemacht und bezogen auf Wasser von 15°, mit Messinggewichten und ohne Reduktion auf den luftleeren Raum bestimmt[1]). Die Temperaturen, auf die sie sich beziehen, sind 35 und 45° für Oleum und 15° für dieses und stärkste gewöhnliche Schwefelsäuren. Die Kurven zeigen ein Maximum etwas unter H_2SO_4; für Oleum ist das Maximum bei 60 Proz. freiem SO_3 bei 15°, bei 56 Proz. freiem SO_3 bei 35°, und bei 50 Proz. SO_3 bei 45°.

[1]) Die Werte für Säuren von 100 Proz. H_2SO_4 und darunter stimmen nicht ganz mit den von Lunge und Naef gefundenen und weiter unten bei „Schwefelsäure" ausgeführten. Dies kann auch gar nicht anders sein, da die letzteren mit reinen Säuren arbeiten und ihre Zahlen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogen. Die einzige wesentliche Ausnahme ist, daß Knietsch nicht, wie die Obengenannten, ferner auch Kohlrausch und Schertel, ein Minimum des spez. Gewichts bei 100 Proz., sondern bei 99,40 Proz. findet.

Spezifisches Gewicht der rauchenden Schwefelsäure bei 35°.

Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Spez. Gew.	Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Spez. Gew.
81,63	0	1,8186	91,18	52	1,9749
81,99	2	1,8270	91,55	54	1,9760
82,36	4	1,8360	91,91	56	1,9772
82,73	6	1,8425	92,28	58	1,9754
83,09	8	1,8498	92,65	60	1,9738
83,46	10	1,8565	93,02	62	1,9709
83,82	12	1,8627	93,38	64	1,9672
84,20	14	1,8692	93,75	66	1,9636
84,56	16	1,8756	94,11	68	1,9600
84,92	18	1,8830	94,48	70	1,9564
85,30	20	1,8919	94,85	72	1,9502
85,66	22	1,9020	95,21	74	1,9442
86,03	24	1,9092	95,58	76	1,9379
86,40	26	1,9158	95,95	78	1,9315
86,76	28	1,9220	96,32	80	1,9251
87,14	30	1,9280	96,69	82	1,9183
87,50	32	1,9338	97,05	84	1,9115
87,87	34	1,9405	97,42	86	1,9046
88,24	36	1,9474	97,78	88	1,8980
88,60	38	1,9534	98,16	90	1,8888
88,97	40	1,9584	98,53	92	1,8800
89,33	42	1,9612	98,90	94	1,8712
89,70	44	1,9643	99,26	96	1,8605
90,07	46	1,9672	99,63	98	1,8488
90,44	48	1,9702	100,00	100	1,8370
90,81	50	1,9733			

Spezifisches Gewicht der konzentrierten und rauchenden Schwefelsäure bei 15 und 45°.

H_2SO_4 Proz.	Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Spez. Gew. bei 15°	Spez. Gew. bei 45°
95,98	78,35	—	1,8418	—
96,68	78,92	—	1,8429	—
96,99	79,18	—	1,8431	—
97,66	79,72	—	1,8434 Max.	—
98,65	80,53	—	1,8403	—
99,40	81,14	—	1,8388 Min.	—
99,76	81,44	—	1,8418	—
100,00	81,63	0,0	1,8500	1,822
—	83,46	10,0	1,888	1,858
—	85,30	20,0	1,920	1,887
—	87,14	30,0	1,957	1,920
—	88,97	40,0	1,979	1,945
—	90,81	50,0	2,009	1,964 Max.
—	92,65	60,0	2,020 Max.	1,959
—	94,48	70,0	2,018	1,942
—	96,32	80,0	2,008	1,890
—	98,16	90,0	1,990	1,864
—	100,00	100,0	1,984	1,814

Spezifische Wärme von Oleum (Knietsch, a. a. O., S. 4103).

Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Spez. Wärme	Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Spez. Wärme
76,8	—	0,3691*	91	51,00	0,370
78,4	—	0,3574*	92	56,45	0,400
80	—	0,350	93	61,89	0,425
80,0	—	0,3574*	93,3	63,5	0,4325*
81,5	—	0,3478*	94	67,34	0,455
82	2,0	0,345	94,64	70,6	0,4730*
83,46	10,0	0,3417*	95	72,78	0,495
84	12,89	0,340	96	78,23	0,535
85,48	20,95	0,3391*	96,52	81,0	0,5598*
86	23.78	0,340	97	83,67	0,590
87,13	29,74	0,3392*	97,99	88,6	0,6526*
88	34,67	0,350	98	89,12	0,650
88,75	38,75	0,3498*	99	94,56	0,710
90	45,56	0,360	99,8	98,9	0,7413*
90,1	46,1	0,3599*	100	100,0	0,770
90,73	49,4	0,3660*			

Die mit * bezeichneten Zahlen sind beobachtete Werte, die anderen sind graphisch hieraus ermittelt.

Die Lösungswärmen wurden von Knietsch sowohl mittels eines Kalorimeters wie auch durch Wägungen in größerem Maßstabe ermittelt. Wir geben hier die Werte für Oleum und später bei „Schwefelsäure" diejenigen für gewöhnliche Schwefelsäure.

Oleum

SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Kalorien	Lösungswärme des festen Oleums Kalorien
82	2,0	199	—
83	7,5	210	—
84	12,9	223,5	—
85	18,3	237,5	—
86	23,8	250	—
87	29,2	265	—
88	34,7	278	—
89	40,1	292	—
90	45,6	308	286
91	51,0	325	304
92	56,4	344	322
93	61,9	363	340
94	67,3	381	360
95	72,8	401	380
96	78,3	421	402
97	83,7	442	423
98	89,1	465	442
99	94,6	490	463
100	100,0	515	486

Knietsch gibt a. a. O. auch Tabellen für den elektrischen Widerstand, die Ausflußgeschwindigkeit (Viskosität) und die kapillaren Steighöhen im Oleum und Schwefelsäuren zwischen 0 Proz. und 100 Proz. SO_3.

Die Wirkung von rauchenden Säuren auf Eisen wird unten zugleich mit derjenigen gewöhnlicher Säuren beschrieben werden.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure wird nach derjenigen der gewöhnlichen Schwefelsäure beschrieben werden.

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Natürliches Vorkommen von Schwefelsäure.

Wegen ihrer großen Verwandtschaft zu allen basischen Körpern kann sich die Schwefelsäure in der Natur nur ganz ausnahmsweise im freien Zustande vorfinden, während doch die Sulfate in allen Naturreichen die ausgedehnteste und teilweise äußerst massenhafte Verbreitung genießen, vor allem als Gips und Anhydrit, welche ganze Gebirgsformationen bilden.

Im freien Zustande ist die Schwefelsäure namentlich in einigen Quellen vulkanischen Ursprungs gefunden worden; dann auch in solchen Flüssen, welche durch jene Quellen gespeist werden. Einer der bekanntesten Fälle dieser Art ist der Rio Vinagre in Mexiko, welcher 0,111 Proz. freie Schwefelsäure (berechnet als SO_3) und 0,091 freie HCl enthält; er führt täglich 38 Tons, nach anderen sogar 69 Tons von beiden Säuren in das Meer. Viele ähnliche Fälle sind an anderen Orten der Erde beobachtet worden (vergl. 1. Aufl. d. W. **1**, 12). Viele andere Fälle hängen mit der Oxydation von Schwefelerzen zusammen, indem die Säure aus den zuerst gebildeten Sulfaten durch Hitze ausgetrieben wird. Eine dem Bergmann nur zu bekannte Erscheinung ist ja das Auftreten von freier Säure in den Grubenwässern aus ähnlichen Ursachen, wobei die metallenen Pumpen und die Dampfkessel zerfressen werden; selbst das Leder der Ventile wird dadurch brüchig und die Holzteile werden verkohlt. Übrigens wird bei Vulkanen jedenfalls auch die Oxydation des Schwefelwasserstoffs und des Schwefeldioxyds aus dem Fumarolen und Solfataren Schwefelsäure geben.

Selbst im Tierreiche hat man freie Schwefelsäure gefunden, nämlich in den Speicheldrüsen einiger Mollusken, insbesondere von Dolium galea, welche 2,47 Proz. freie Schwefelsäure und 0,4 Proz. freie Salzsäure enthalten (Bödeker und Troschel, de Luca und Panceri).

Schwefelsäure-Monohydrat, H_2SO_4.

Die eigentliche Schwefelsäure, gewöhnlich als „Monohydrat" bezeichnet, hat die rationelle Formel: $SO_2{<}^{-OH}_{-OH}$ und kann angesehen werden als enthaltend 81,63 Proz. SO_3 und 18,37 Proz. Wasser. Es ist eine farblose, wasserhelle, ölige Flüssigkeit. Ihr Volumgewicht bei 0^0 ist 1,853; bei 15^0 (verglichen mit Wasser von 4^0) nach Lunge und Naef: 1,8384; nach Schertel: 1,8378;

nach Marignac, F. Kohlrausch, Mendelejeff: 1,8372[1]). Sowohl der Zusatz von sehr wenig SO_3 als der von wenig Wasser erhöhen das Volumgewicht (s. u.). Das reine Monohydrat erstarrt etwa um 0° und bildet große Kristallblätter, welche bei + 10,5° schmelzen; sie bleiben erheblich unter dieser Temperatur flüssig, erstarren aber durch Bewegung oder noch besser durch Eintragung eines Kriställchens des festen Hydrats. Diese Säure fängt bei 290° an zu sieden; der Siedepunkt steigt auf 338° (Marignac), was beweist, daß sie nicht unverändert destilliert. In der Tat geht ein Gemisch von Hydrat, Anhydrid und Wasser über. Diese Dissoziation beginnt viel früher (vergl. S. 146); das reine Monohydrat raucht (d. h. gibt etwas SO_3 ab) schon ein wenig bei gewöhnlicher Sommertemperatur, sehr entschieden bei 30° oder 40°. Dem entsprechend kann es unmöglich durch Eindampfen oder Destillieren aus verdünnter Säure erhalten werden; man erhält es, indem man zu der stärksten, durch Konzentration erhaltenen Säure die genau richtige Menge Anhydrid setzt, oder durch Abkühlung solcher Säure unterhalb 0° und mehrmaliges Umkristallisieren. Das letztgenannte Verfahren ist von dem Verfasser zur technischen Darstellung des Monohydrats verwertet worden, welches seitdem einen Handelsartikel bildet (vergl. 9. Kapitel).

Der Dampf der Schwefelsäure besteht jedenfalls größtenteils oder ganz (je nach der Temperatur) nicht aus den Molekülen SO_4H_2, sondern aus isolierten Molekülen SO_3 und H_2O; die Theorie würde für SO_4H_2 (2 Volumina) eine Dampfdichte von 3,3862, für getrennte Moleküle von SO_3 und H_2O (4 Volumina) 1,6931 ergeben, während Deville und Troost bei 440° 1,74 fanden. Die Dissoziation ist also im dampfförmigen Zustande so gut wie vollständig, und es stimmt ganz und gar mit unseren jetzigen Begriffen vom gasförmigen Zustande (seit Clausius) überein, anzunehmen, daß auch unterhalb des Siedepunktes einige Moleküle der SO_4H_2 sich schon dissoziieren, woraus sich alle obigen Erscheinungen nach Dittmar (Chem. News **20**, 258) erklären.

Bildung der Schwefelsäure. Es ist behauptet worden, daß in feuchten Schwefelblumen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich Schwefelsäure bilde; ebenso soll dies beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200°, oder durch den elektrischen Strom geschehen; mit Leichtigkeit wird Schwefel durch Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, Königswasser u. s. w. zu Schwefelsäure oxydiert. Ferner liefern die Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, die erstere schon beim Erhitzen, alle drei bei Einwirkung von Chlor oder Brom, oder schon bei längerer Einwirkung von stärkeren Säuren, welche sie im freien Zustande ausscheiden, Schwefelsäure neben schwefliger Säure und Schwefel. Auch aus unterschwefligsauren Salzen (Thiosulfaten) wird durch Chlor Schwefelsäure gebildet. Alle diese Zersetzungen können bei der Sodafabrikation in Betracht kommen.

Bei weitem am häufigsten jedoch bildet sich Schwefelsäure aus schwefliger Säure; die wässerige Lösung derselben geht schon an der Luft allmählich in Schwefelsäure über, sofort aber durch Chlor, Brom, Jod, unterchlorige Säure, Salpetersäure und mehrere Metallsalze, wie schwefelsaures Manganoxyd, salpeter-

---

[1]) Vergl. Berl. Ber. 1884, S. 1748, 2536, 2711.

saures Quecksilberoxydul u. s. w. Schwefeldioxyd mit Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, welches Platin, platinisierten Asbest, Eisenoxyd u. dergl. enthält, gibt bei Gegenwart von Wasser Schwefelsäure, bei Abwesenheit desselben Schwefelsäureanhydrid. Diese Reaktion ist in den letzten Jahren von großer technischer Wichtigkeit geworden: vergl. 11. Kapitel. Früher war allein von technischer Bedeutung die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd durch Übertragung des atmosphärischen Sauerstoffs auf dasselbe unter Vermittelung der salpetrigen Säure, welche die Grundlage der Fabrikation der Schwefelsäure bildet und daselbst näher besprochen werden wird.

Die Bildungswärme von 98 Gew.-Tln. H_2SO_4 ist:

	flüssig	in verdünnten Lösungen
aus SO_2, O, H_2O . . .	54 000	72 000 W.-E.
„ S, O_3, H_2O	124 000	141 000 „
„ S, O_4, H_2	193 000	210 000 „

Die Neutralisationswärme von 1 Mol. (98 Gew.-Tln.) H_2SO_4 durch 2 Mol. (80 Tle.) NaOH in Gegenwart von 400 Mol. Wasser wird von Thomsen = 31 380 W.-E. angegeben.

Das stärkste, durch Konzentrieren von gewöhnlicher reiner Schwefelsäure in der Hitze zu erhaltende Vitriolöl enthält eine gewisse Menge Wasser, welche von verschiedenen Beobachtern (Marignac, Pfaundler, Roscoe, Dittmar, Lunge und Naef) nicht übereinstimmend angegeben wird, so daß man nicht behaupten kann, dieses Vitriolöl stelle eine bestimmte chemische Verbindung von Monohydrat mit mehr Wasser vor. Die Angaben schwanken von 97,86 bis 98,99 Proz. SO_4H_2 in dieser Säure; jedenfalls ist es nahe an 98,3 Proz. Die destillierte Schwefelsäure erstarrt etwas unter 0°, zeigt jedoch ebenfalls das Phänomen der Überschmelzung in hohem Grade. Ihr Siedepunkt wird von Dalton zu 326 bis 327° angegeben; nach Marignac ist er 338°, nach Pfaundler und Pölt ist er 315 bis 317° (?). Die Angabe von Marignac wird gewöhnlich für die zuverlässigste gehalten; die Säure von Pfaundler und Pölt enthielt wohl etwas mehr Wasser. Das Sieden findet bei stärkerem als dem gewöhnlichen Drucke ruhig statt, bei schwächerem Drucke jedoch unter heftigem Stoßen, welches man durch Einlegen von Platinschnitzeln oder Platindraht, oder nach Dittmar besser durch Einleiten eines schwachen Luftstromes während des Siedens vermeiden kann (vergl. 8. Kapitel).

Diese unverändert überdestillierende Säure von 98,3 Proz. H_2SO_4 besitzt eine Anzahl weiterer Eigentümlichkeiten, aus denen hervorgeht, daß sie einen gewissen Gleichgewichtszustand, sozusagen eine kritische Konzentration, darstellt. Dies zeigt sich sehr gut in dem von Knietsch (Berl. Ber. 1901, S. 4089) gegebenen Kurvenbilde, Fig. 40, worin die Linie 1 ——— die Schmelzpunkte, 2 —·— die spezifischen Gewichte bei 15°, und ··—··— dieselben bei 35°, 3 –––– die spezifischen Wärmen, 4 ········ die Lösungswärmen, 5 ∘—∘—∘ die elektrischen Widerstände bei 25°, 6 +—+— die Siedepunkte, 7 +-–+-– die Dampfdrucke bei 100°, 8 ∘–∘–∘ die Ausflußgeschwindigkeiten, 9 •-•-•-• die kapillaren Steighöhen, 10 ——— die Wirkung auf Eisen versinnlicht.

Fig. 40.

1 Schmelzpunkts-Curve
2 { Spec. Gewicht bei 15°
„ „ „ 35° }
3 Specifische Wärme
4 Lösungswärme
5 Elektrischer Widerstand bei 25°
6 Siedepunkts-Curve
7 Dampfdruck von Schwefelsäure bei 100°
8 Ausflusszeit (Viscosität)
9 Kapillarität
10 Eisen

0° C.
100%
$H_2SO_4 + H_2O$
100% H_2SO_4
Oleum

Man bemerkt bei jener Konzentration eine scharfe Spitze des Siedepunktsmaximums, nämlich bei 330°. Unter diesem Punkte destilliert Wasser oder verdünnte Schwefelsäure, darüber Schwefelsäureanhydrid, bis in beiden Fällen die konstant übergehende Konzentration 98,3 Proz. erreicht wird. Die Dampfdichte bei derselben ist = 0, bei 100° im Vakuum beobachtet; das spezifische Gewicht der wasserhaltigen Säuren erreicht hier ein Maximum, von dem es nach beiden Seiten hin abfällt; der elektrische Widerstand fängt bei dieser Konzentration plötzlich an zu steigen, nach einem Maximum hin, das bei fast 100 Proz. H_2SO_4 erreicht wird; im Zusammenhange damit nimmt die Wirkung der Säure auf Eisen ab (vergl. später).

Die im folgenden beschriebene Eigenschaft der etwa 98 Proz. H_2SO_4 enthaltenden Säure ist für die Schwefelsäurefabrikation durch das Kontaktverfahren von großer Wichtigkeit. Knietsch (a. a. O.) hat gefunden, daß die Umwandlung des SO_3 in wasserhaltige Schwefelsäure nicht leicht in der anscheinend einfachsten Art, nämlich vermittelst Durchleiten der aus dem Kontaktofen kommenden Gase durch eine Reihe von mit Wasser oder verdünnter Säure beschickten Gefäßen im Gegenstrom, vorgenommen werden kann. Obwohl die Auflösungswärme von SO_3 in Wasser erheblich größer als diejenige in Schwefelsäure ist, so ist es doch besser, Säure von 97 bis 98 Proz. zur Absorption anzuwenden, welche das SO_3 sofort und vollständig zurückhält, wenn man nur Sorge trägt, stets so viel Wasser oder verdünnte Säure zulaufen und so viel konzentrierte Schwefelsäure ablaufen zu lassen, daß die obige Stärke von 97 bis 98 Proz. immer erhalten bleibt.

Sackur (Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, S. 81) erklärt dies durch die (längst bekannte) Tatsache, daß bei gewöhnlicher Temperatur das wirkliche Monohydrat schon ein wenig in H_2SO_4, $H_2O + SO_3$ dissoziiert ist (vergl. S. 143), aber bei Gegenwart von wenig Wasser, entsprechend dem Gehalte daran von 98 proz. H_2SO_4, ist der Partialdruck des SO_3 auf seinem Minimum angelangt, und daher hat diese Säure das Maximum der Absorptionskraft für SO_3. Bis zu diesem Punkte ist kein freies Wasser vorhanden, aber bei größerer Verdünnung tritt dies ein. Der Umstand, daß solche verdünnte Säuren schlechtere Lösungsmittel für SO_3 sind, erklärt sich durch die Beobachtung von Oddo (S. 138), wonach das wirkliche, bei 14° schmelzende SO_3 sich leicht in H_2SO_4 auflöst, aber das Polymer, S_2O_6, nur langsam. Nun bildet sich aber S_2O_6 aus SO_3 unter dem Einflusse minimer Mengen von Wasser, und entsteht daher auch, wenn SO_3 in Säuren von weniger als 98 Proz. H_2SO_4 eingeleitet wird, die eben schon ganz kleine Mengen von freiem Wasser enthalten.

Die „englische" oder „66 grädige" (d. h. nach Baumés Aräometer) Schwefelsäure enthält stets mehr Wasser als der höchste durch Destillation zu erreichende Konzentrationsgrad. Ausnahmsweise wird sie bis 98 Proz. H_2SO_4 konzentriert; die gewöhnliche sogenannte 66 grädige Säure enthält nur 96 bis herunter auf 93, zuweilen gar nur 92 Proz. Die Schwankungen entstehen zum Teil dadurch, daß bei den höchsten Konzentrationsgraden ein geringer Unterschied im spezifischen Gewicht schon einem erheblichen Unterschied im Prozentgehalt

entspricht; zum Teil dadurch, daß das spezifische Gewicht der Handelssäure infolge der stets vorhandenen fremden Beimengungen immer höher als das der reinen Säure ist; aber abgesehen hiervon ist auch die Genauigkeit der gewöhnlich angewendeten Aräometer keine sehr hohe. In England besteht wenigstens die Möglichkeit, alle Aräometer genau gleich zu machen, da sie dort nach dem rationellen System von Twaddell eingerichtet sind, wo jeder Grad einem Unterschiede von 0,005 im spezifischen Gewicht entspricht. Aber auf dem europäischen Kontinent und in Amerika steht leider Baumés Aräometer in allgemeinem Gebrauch, dessen Grade schon nach den verschiedenen Autoritäten sehr verschiedene Werte haben, während die im Handel gefundenen Instrumente noch größere Abweichungen zeigen. Das sogenannte „rationelle" Baumésche Aräometer, welches auf einer mathematischen Grundlage ruht und daher immer in gleichförmiger Weise hergestellt werden könnte, ist das auf der Formel

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}$$

beruhende, wo d irgend ein spezielles Volumgewicht und n dem diesem entsprechenden Skalenteil des Aräometers entspricht. (Die mathematische Herleitung dieser Formel findet sich in der 1. Aufl. d. W. **1**, 15.) Diese Skala ist jetzt in Deutschland und Frankreich sehr verbreitet und ist die im vorliegenden Werke allein angewendete. Nur bei dieser kommt der Grad 66, welcher überall für die konzentrierte Handelssäure angewendet wird, dem wirklichen spezifischen Gewicht einer reinen Schwefelsäure von 96 Proz., oder einer Handelssäure von 94 bis 95 Proz., nämlich 1,840, sehr nahe. Leider werden aber auch daneben verschiedene andere Baumé-Skalen benutzt, wie die Gerlachsche, welche viel niedrigere Werte haben. Um die Verwirrung noch ärger zu machen, haben die amerikanischen Fabrikanten neuerdings wieder eine andere Skala, mit der Basis $n = 145 - \frac{145}{d}$ angenommen. Diese Skala findet sich im „Chemical Trade Journal" **2**, 183. Um das Verhältnis dieser Skalen wenigstens klar zu stellen, seien im Folgenden die drei wichtigsten Baumé-Skalen mit den entsprechenden Volumgewichten zusammengestellt. (Die augenscheinlichen Unregelmäßigkeiten der Skala für das amerikanische Aräometer sind nicht Schuld des Verfassers, der sich an die oben angeführte Quelle hielt.)

Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer mit dem Volumgewichte.

Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer	Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer
1	1,007	1,0068	1,005	34	1,308	1,3015	1,309
2	1,014	1,0133	1,011	35	1,320	1,3131	1,317
3	1,022	1,0208	1,023	36	1,332	1,3250	1,334
4	1,029	1,0280	1,029	37	1,345	1,3370	1,342
5	1,037	1,0353	1,036	38	1,357	1,3494	1,359
6	1,045	1,0426	1,043	39	1,370	1,3619	1,368
7	1,052	1,0501	1,050	40	1,383	1,3746	1,386
8	1,060	1,0576	1,057	41	1,397	1,3876	1,395
9	1,067	1,0653	1,064	42	1,410	1,4009	1,413
10	1,075	1,0731	1,071	43	1,424	1,4143	1,422
11	1,083	1,0810	1,086	44	1,438	1,4281	1,441
12	1,091	1,0890	1,093	45	1,453	1,4421	1,451
13	1,100	1,0972	1,100	46	1,468	1,4564	1,470
14	1,108	1,1054	1,107	47	1,483	1,4710	1,480
15	1,116	1,1138	1,115	48	1,498	1,4860	1,500
16	1,125	1,1224	1,122	49	1,514	1,5012	1,510
17	1,134	1,1310	1,136	50	1,530	1,5167	1,531
18	1,142	1,1398	1,143	51	1,540	1,5325	1,541
19	1,152	1,1487	1,150	52	1,563	1,5487	1,561
20	1,162	1,1578	1,158	53	1,580	1,5652	1,573
21	1,171	1,1670	1,172	54	1,597	1,5820	1,594
22	1,180	1,1763	1,179	55	1,615	1,5993	1,616
23	1,190	1,1858	1,186	56	1,634	1,6169	1,627
24	1,200	1,1955	1,201	57	1,652	1,6349	1,650
25	1,210	1,2053	1,208	58	1,671	1,6533	1,661
26	1,220	1,2153	1,216	59	1,691	1,6721	1,683
27	1,231	1,2254	1,231	60	1,711	1,6914	1,705
28	1,241	1,2357	1,238	61	1,732	1,7111	1,727
29	1,252	1,2462	1,254	62	1,753	1,7313	1,747
30	1,263	1,2569	1,262	63	1,774	1,7520	1,767
31	1,274	1,2677	1,269	64	1,796	1,7731	1,793
32	1,285	1,2788	1,285	65	1,819	1,7948	1,814
33	1,297	1,2901	1,293	66	1,842	1,8171	1,835

Zur Ermöglichung von Vergleichen mit dem in England ausschließlich angewendeten Aräometer von Twaddell folgt noch eine Tabelle für dieses, die übrigens durch eine leichte Kopfrechnung erspart werden kann, da n Grade Twaddell immer $= 1 + 0{,}005\,n$ sind.

Grade Twaddell	Spez. Gewicht	Grade Twaddell	Spez. Gewicht	Grade Twaddell	Spez. Gewicht	Grade Twaddell	Spez. Gewicht	Grade Twaddell	Spez. Gewicht
1	1,005	36	1,180	71	1,355	106	1,530	141	1,705
2	1,010	37	1,185	72	1,360	107	1,535	142	1,710
3	1,015	38	1,190	73	1,365	108	1,540	143	1,715
4	1,020	39	1,195	74	1,370	109	1,545	144	1,720
5	1,025	40	1,200	75	1,375	110	1,550	145	1,725
6	1,030	41	1,205	76	1,380	111	1,555	146	1,730
7	1,035	42	1,210	77	1,385	112	1,560	147	1,735
8	1,040	43	1,215	78	1,390	113	1,565	148	1,740
9	1,045	44	1,220	79	1,395	114	1,570	149	1,745
10	1,050	45	1,225	80	1,400	115	1,575	150	1,750
11	1,055	46	1,230	81	1,405	116	1,580	151	1,755
12	1,060	47	1,235	82	1,410	117	1,585	152	1,760
13	1,065	48	1,240	83	1,415	118	1,590	153	1,765
14	1,070	49	1,245	84	1,420	119	1,595	154	1,770
15	1,075	50	1,250	85	1,425	120	1,600	155	1,775
16	1,080	51	1,255	86	1,430	121	1,605	156	1,780
17	1,085	52	1,260	87	1,435	122	1,610	157	1,785
18	1,090	53	1,265	88	1,440	123	1,615	158	1,790
19	1,095	54	1,270	89	1,445	124	1,620	159	1,795
20	1,100	55	1,275	90	1,450	125	1,625	160	1,800
21	1,105	56	1,280	91	1,455	126	1,630	161	1,805
22	1,110	57	1,285	92	1,460	127	1,635	162	1,810
23	1,115	58	1,290	93	1,465	128	1,640	163	1,815
24	1,120	59	1,295	94	1,470	129	1,645	164	1,820
25	1,125	60	1,300	95	1,475	130	1,650	165	1,825
26	1,130	61	1,305	96	1,480	131	1,655	166	1,830
27	1,135	62	1,310	97	1,485	132	1,660	167	1,835
28	1,140	63	1,315	98	1,490	133	1,665	168	1,840
29	1,145	64	1,320	99	1,495	134	1,670	169	1,845
30	1,150	65	1,325	100	1,500	135	1,675	170	1,850
31	1,155	66	1,330	101	1,505	136	1,680		
32	1,160	67	1,335	102	1,510	137	1,685		
33	1,165	68	1,340	103	1,515	138	1,690		
34	1,170	69	1,345	104	1,520	139	1,695		
35	1,175	70	1,350	105	1,525	140	1,700		

Ebenso rationell wie die Twaddellsche Skala ist die des von Fleischer vorgeschlagenen „Densimeters", dessen Grade Intervallen von 0,010 entsprechen, so daß ein Grad des Densimeters immer zwei Graden Twaddell entspricht. Eine Reduktionstabelle dafür ist mithin ganz unnötig, da man ja, um diese Grade auf Volumgewicht zurückzuführen, immer nur 1 mit dem Dezimalkomma vorzusetzen braucht, also z. B. 74 °D. = 1,74 spez. Gew. Obwohl dieses Instrument bisher erst in wenigen deutschen Fabriken eingeführt ist, so wäre doch seine allgemeine Einführung (wenn man nicht das Twaddellsche Aräometer vorziehen will) äußerst wünschenswert, und einer amtlichen Eichung könnte auch hier kein begründeter Widerstand entgegengesetzt werden. Um die Einführung des Densimeters möglichst zu befördern, wird dasselbe in diesem Werke neben dem Bauméschen Aräometer ausgiebig verwendet werden, wobei die Bezeichnung als °B. und °D. keine Verwechselung aufkommen lassen wird.

Der Prozentgehalt von Gemischen von Schwefelsäure und Wasser wird meist nur mit dem Aräometer untersucht, und viele Tabellen sind für diesen Zweck gegeben worden.

Es wäre sehr wünschenswert, wie Hasenclever hervorhebt (Hofmanns Bericht **1**, 181), wenn sämtliche Schwefelsäurefabrikanten gleiche Reduktionstabellen bei ihren Berechnungen anwendeten; denn bei den Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure (und in vielen anderen Fällen) werden häufig verschiedene Tabellen zu Grunde gelegt, so daß sich dann die Betriebsresultate verschiedener Fabrikanten nicht immer direkt miteinander vergleichen lassen. Dies geht mit großer Deutlichkeit aus folgender Zusammenstellung hervor:

Grade nach Baumé	Volumgewicht nach Kolb	Gehalt der Schwefelsäure an SO_4H_2 nach							
		Vauquelin	d'Arcet	Tabellen verschiedener Fabriken				Bineau	Kolb
10	1,075	11,73	—	11,5	11,40	—	10,98	11,0	10,8
20	1,162	24,01	—	23,3	23,46	—	21,97	22,4	22,2
30	1,263	36,52	—	36,9	36,60	—	35,93	34,9	34,7
40	1,383	50,41	—	51,6	51,49	—	49,94	48,4	48,3
50	1,530	66,45	66,45	66,9	66,17	63,8	63,92	62,7	62,5
60	1,711	84,22	82,34	83,3	82,80	79,4	79,90	78,0	78,1
66	1,842	100,00	100,00	100,00	100,00	94,0	97,87	100,0	100,0

Die (ganz unrichtige) Tabelle von Vauquelin und d'Arcet wurde damals in Südfrankreich noch ausschließlich gebraucht.

Wir werden hier diese veralteten Tabellen nicht berücksichtigen, ebensowenig diejenigen von Ure, Dalton, Otto u. s. w., und verweisen auch für die zuverlässigeren Tabellen von Bineau und Kolb auf die erste Ausgabe dieses Werkes. Hier geben wir nur die neuesten und genauesten Resultate, diejenigen

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60grädige Säure	Proz. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60grädige Säure	Proz. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,445	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60grädige Säure	Proz. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	1,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	1,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	1,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	1,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	1,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	1,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	1,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	1,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	1,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,778	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	80,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60grädige Säure	Proz. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587

Spezif. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60grädige Säure	Proz. 50grädige Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	..	..	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	..	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	..	..	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	..	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	..	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	..	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	..	..	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	..	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	..	..	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	..	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	..	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	..	..	75,53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	..	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	..	..	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	167	76,27	93,43	119,72	149,49	1,400	1,713	2,196	2,743
1,836	..	..	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	..	..	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	..	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	..	..	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	..	..	78,33	95,95	122,96	153,52	1,441	1,765	2,262	2,825
1,8410	..	..	79,19	97,00	124,30	155,20	1,458	1,786	2,288	2,857
1,8415	..	..	79,76	97,70	125,20	156,32	1,469	1,799	2,305	2,879
1,8410	..	..	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	..	..	80,57	98,70	126,48	157,92	1,483	1,816	2,328	2,906
1,8400	..	..	80,98	99,20	127,12	158,72	1,490	1,825	2,339	2,920
1,8395	..	..	81,18	99,45	127,44	159,12	1,494	1,830	2,344	2,927
1,8390	..	..	81,39	99,70	127,76	159,52	1,497	1,834	2,349	2,933
1,8385	..	..	81,59	99,95	128,08	159,92	1,500	1,838	2,355	2,940

(Natürlich entspricht in dieser Tabelle jeder Grad Twaddell immer einem halben Grade des Densimeters.)

von Lunge und Isler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 129), für die Volumgewichte bis 1,71, und die von Lunge und Naef (Chem. Ind. 1883, S. 37) für die höchsten Konzentrationen [1]).

[1]) Eine sehr ausführliche Untersuchung über die Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen ist seitdem von Pickering veröffentlicht worden (Journ. Chem. Soc. 57, 64). Ich habe in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 569 meine Gründe dafür entwickelt, warum man dieser Untersuchung durchaus nicht das Vertrauen ent-

Die spezifischen Gewichte wurden immer bei genau 15° ermittelt und mit Wasser von 4° verglichen, unter Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum. Es muß besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß alle älteren Tabellen (einschließlich derer von Bineau, Otto und Kolb) in Bezug auf die höchst konzentrierten Säuren durchaus unrichtig sind, da das Maximum des Volumgewichts nicht, wie es in diesen Tabellen ausgedrückt ist, mit der höchsten Konzentration, d. h. mit reinem Monohydrat, H_2SO_4, zusammenfällt. Das Maximum ist vielmehr bei etwa 98,5 Proz., und von diesem Punkte ab fällt das Volumgewicht wieder bis 100 Proz. H_2SO_4; über diesen Punkt hinaus, d. h. wenn SO_3 zugegen ist, steigt es sofort wieder (Kohlrausch, Pogg. Ann., Ergänzungsband 8, 675; Schertel, Journ. f. pr. Chem. [2] **26**, 246; Lunge und Naef, Chem. Ind. 1883, S. 37, u. a. m.; vergl. auch Fußnote zu S. 139).

Auch ist besonders darauf zu achten, daß alle Tabellen die Volumgewichte nur für chemisch reine Säuren anzeigen; diejenigen von Handelssäure sind stets höher, und wir werden auf diesen Punkt unten zurückkommen. Die Genauigkeit in obiger Tabelle ist gleich ± 0,05 anzusetzen, so daß die erste Dezimalstelle sicher ist, die zweite aber nur zur Bestimmung der ersten dient.

Ein Aufsatz von Mendelejeff (Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 273) über die spezifischen Gewichte von Mischungen von Schwefelsäure und Wasser hat nur theoretisches Interesse.

Eine Korrektion der Aräometerablesungen für Temperaturen über oder unter 15° bei der Ablesung ist natürlich notwendig. Bineau hat eine kleine Tabelle dafür gegeben, welche jedoch für die verdünnten Säuren unrichtig ist. Der Verfasser hat aus vielen in seinem Laboratorium gemachten Beobachtungen eine Tabelle berechnet, welche die Änderungen zeigt, die man für alle Temperaturen von 0 bis 100° anbringen muß, um sie auf 15° zu reduzieren. Die ganze Tabelle ist in Lunges Taschenbuch für Sodafabrikation u. s. w. abgedruckt; hier geben wir nur die Hauptzahlen. Für jeden Grad über oder unter 15° muß man zu dem beobachteten spezifischen Gewicht zuzählen oder davon abziehen:

0,0006	bei Säuren bis zu		. . . . .		1,170
0,0007	„ „	von	. . .	1,170	bis 1,450
0,0008	„ „	„	. . .	1,450	„ 1,580
0,0009	„ „	„	. . .	1,580	„ 1,750
0,0010	„ „	„	. . .	1,750	„ 1,840

Alle Beobachter stimmen darin überein, daß die Lösungen der Schwefelsäure bestimmte Hydrate enthalten. Die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr umfangreich, und wir führen hier nur die wichtigsten Tatsachen an (vergl. Mendelejeff, a. a. O. und Pickering, a. a. O.). Während ein Sesqui-

---

gegenbringen kann, welches sie durch ihre (eben nur anscheinende) Genauigkeit auf den ersten Blick in Anspruch nehmen möchte.

hydrat der Schwefelsäure sich nicht mit Bestimmtheit als chemisches Individuum konstatieren läßt, so kennt man mit Sicherheit das Doppelhydrat, $SO_4H_2 + H_2O$, welches aus etwas verdünnter Schwefelsäure (z. B. 60grädiger) in der Kälte auskristallisiert. Es enthält 84,48 Monohydrat + 15,52 Wasser (oder 68,97 Anhydrid + 31,03 Wasser); schmilzt bei + 8° C., erstarrt aber wegen Überschmelzung gewöhnlich erst unter dieser Temperatur, z. B. in strenger Winterkälte, und verliert schon bei 205 bis 210° ein Molekül H_2O unter Zurücklassen von gewöhnlichem Vitriolöl. Die Kristalle bilden große wasserhelle Säulen, sechsseitig mit zugespitzten Flächen. Volumgewicht nach verschiedenen Beobachtern 1,78 bis 1,79. Durch Auskristallisieren dieses Hydrats werden im Winter häufig Säureballons zersprengt; man muß daher Säure von 60° und ähnlicher Stärke nur an solchen Orten lagern lassen, wo die Temperatur nicht zu sehr sinkt (z. B. unter den Bleikammern). Stärkere und schwächere Säure kann man ohne Gefahr der Winterkälte aussetzen.

Man nimmt noch ein drittes Hydrat, $SO_4H_2 + 2H_2O$, an, weil beim Verdünnen von Vitriolöl mit Wasser auf diese Stärke, also entsprechend 73,13 Proz. Monohydrat oder 59,70 Anhydrid, die größte Kontraktion (von 100 auf 92,14 Volumina) eintreten soll. Auch aus Erscheinungen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure macht Bourgoin (Bull. soc. chim. [2] **12**, 433) dieselbe Folgerung. Das Volumgewicht dieses Gemisches wird von den verschiedenen Beobachtern ziemlich verschieden angegeben, nämlich 1,6321 bis 1,6746. Übrigens ist das Kontraktions-Maximum je nach der Temperatur etwas verschieden. Diese Säure siedet nach Liebig zwischen 163 und 170°; zwischen 193 und 199° verliert sie ein Molekül Wasser und wird genau zu $SO_4H_2 + H_2O$ (Graham).

Pickering (Chem. News **60**, 68) hat ein Hydrat von der Formel H_2SO_4, $4H_2O$, mit 57,66 Proz. H_2SO_4, erhalten, das bei — 25° schmilzt. Bei Zusatz von wenig Wasser oder Schwefelsäure sinkt der Schmelzpunkt allmählich bis auf — 70°.

Die in den Tabellen gegebenen Zahlen beziehen sich natürlich sämtlich auf reine Säure und können für die gewöhnliche Säure des Handels, welche ja immer Verunreigungen enthält, nicht als unbedingt genau angenommen werden. Kolb hat den Einfluß der gewöhnlichen Verunreinigungen der Schwefelsäure auf deren Dichtigkeit bestimmt, nämlich der schwefligen Säure, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des schwefelsauren Bleies. Das Arsen (und auch wohl das Eisen) kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie ihr spezifisches Gewicht beeinflussen könnten; doch können entschieden Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen u. s. w. stark verunreinigt ist, obwohl Kolb dies nicht anführt. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Gloverturms, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Ton, das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder von Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen.

Für gesättigte Lösungen von schwefliger Säure in Schwefelsäure von

verschiedener Stärke gibt Kolb eine Tabelle (Bull soc. industr. Mulhouse 1872, p. 224), die sich als ungenau gezeigt hat (2. Aufl. **1**, 114).

J. T. Dunn (Chem. News **43**, 121; **45**, 270) hat gezeigt, daß Kolbs Zahlen zu niedrig sind. Indem er einen Strom trockener, reiner SO_2 durch Schwefelsäure von 1,841 spez. Gew. leitete, fand er, daß sie auflöst:

Temperatur	Volum bei 760 mm Druck	Volumgewicht der Lösung bei der Versuchstemperatur
bei 11,1	33,78 Vol. SO_2	1,823
16,1	28,86 "	—
17,1	28,14 "	—
26,9	19,27 "	1,822
42,0	12,82 "	1,821
50,9	9,47 "	1,818
62,3	7,21 "	1,816
84,2	4,54 "	1,809

Verdünnte Säuren lösen bei Temperaturen von 15 bis 16° die folgenden (auf 760 mm Druck) reduzierten Volume:

Schwefelsäure von 1,753 spez. Gew. löst 20,83 Vol. SO_2.
" " 1,626 " " " 25,17 " SO_2
" " 1,456 " " " 29,87 " SO_2
" " 1,257 " " " 30,52 " SO_2
" " 1,151 " " " 31,82 " SO_2
" " 1,067 " " " 34,18 " SO_2

In solchen Mengen (bis zur Sättigung) kommt übrigens schweflige Säure nie in der Schwefelsäure des Handels vor, und überhaupt findet sie sich darin selten mehr als spurenweise vor, da sie sich mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nicht verträgt, welche man um so häufiger in der Schwefelsäure des Handels antrifft. Salpetersäure kommt sicher nur in ganz geringen Mengen in käuflicher Schwefelsäure vor und verändert daher auch ihr Volumgewicht nicht merklich; namentlich kann dies bei Säure von mehr als 60° nicht eintreten, außer möglicherweise bei der „Nitrose" aus dem Gay-Lussac-Turm, welche aber nur ganz ausnahmsweise mehr als Spuren von Salpetersäure enthält. Auch Stickoxyd kann vernachlässigt werden; weder konzentrierte noch verdünnte Schwefelsäure löst mehr als Spuren davon. Salpetrige Säure hat freilich einen sehr merklichen Einfluß auf den scheinbaren Gehalt einer Schwefelsäure nach der aräometrischen Probe, obwohl nur in der „Nitrose" so starke Gehalte von salpetriger Säure vorkommen, daß sie das Volumgewicht der Schwefelsäure erhöhen.

Kolb (a. a. O.) hat für die spezifischen Gewichte von Nitrosen eine Tabelle gegeben, die in unserer 2. Aufl., **1**, 115 wiedergegeben, hier aber fortgelassen ist, da sie auf ganz irrigen Annahmen begründet ist.

R. Kißling (Chem.-Ind. 1886, S. 137) hat den Einfluß eines Arsengehaltes auf das spezifische Gewicht der Schwefelsäure untersucht. Die spezi-

fischen Gewichte zweier Handelssäuren, A und B, wurden bei 15° beobachtet, und auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reduziert, um mit Lunge und Naefs Zahlen für reine Säure (S. 155) vergleichbar zu sein.

Der Vergleich mit der Tabelle S. 155 zeigt den erheblichen Einfluß des Arsengehaltes auf das Volumgewicht der Säure sehr deutlich.

A			B		
Spez. Gew. bei 15°	Proz. H_2SO_4	Proz. As_2O_3	Spez. Gew. bei 15°	Proz. H_2SO_4	Proz. As_2O_3
1,8377	—	0,137	1,8367	93,82	0,024
1,8387	—	0,137	1,8372	93,67	0,035
1,8393	92,87	0,192	1,8373	93,72	0,028
1,8409	93,28	0,258	1,8384	93,72	0,037
1,8412	94,25	0,219	1,8386	93,96	0,037
1,8413	93,60	0,254	1,8388	94,04	0,039
1,8414	93,93	0,231			
1,8415	93,77	0,231			

In Bezug auf das Bleisulfat fand Kolb, daß bei gewöhnlicher Temperatur

100 Tle. Schwefelsäure von 1,841 spez. Gew. 0,039 Tle.
100 „ „ „ 1,793 „ „ 0,011 „
100 „ „ „ 1,540 „ „ 0,003 „

davon auflösen. Bei größerer Verdünnung ist das Blei kaum zu bestimmen. Salpetersäure, die ja ohnehin nur in sehr geringen Mengen vorkommt, wirkt nicht sehr stark, salpetrige Säure gar nicht auf die Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure. Mithin kann der Einfluß des Bleisulfats bei gewöhnlicher Temperatur auf das Volumgewicht der Schwefelsäure vernachlässigt werden; es würde nur die vierte Dezimalstelle abändern.

Obwohl also die Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure (von „Nitrose“ ist hier nicht zu reden) ihr Volumgewicht sehr wenig verändern, so ist doch bei den höchsten Konzentrationsgraden das letztere kein ganz zuverlässiges Bestimmungsmittel für den Gehalt der Säure an wirklichem SO_4H_2, selbst wenn man die Temperaturkorrektion nach S. 156 anbringt, weil bei diesen Konzentrationsgraden ein unbedeutender Unterschied im Volumgewichte schon einem sehr bedeutenden Unterschiede im Gehalte entspricht. Am allerwenigsten kann man in solchen Fällen die gewöhnlichen Aräometer benutzen und muß dann wenigstens das Volumgewicht nach genaueren Methoden ermitteln; aber auch diese werden nach S. 156 für die allerstärksten Säuren nicht mehr angewendet werden können. Die Fabriken bedienen sich für die höchsten Grade besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade z. B. von 60 bis 66° Bé. weit auseinandergezogen und in Zehntel eingeteilt sind. Eine solche Genauigkeit ist freilich nur ganz scheinbar, wenn nicht einmal das Aräometer ein ratio-

nelles ist (s. oben S. 147) und wenn nicht außerdem die Normaltemperatur, für welche es bestimmt ist, genau eingehalten wird. Die stärksten Säuren (96 bis 99 Proz.) sollten immer nach wirklicher alkalimetrischer Bestimmung gewertet werden, weil hier das Volumgewicht gar zu kleine Differenzen bietet.

Folgende Tabelle von Anthon dürfte auch von praktischem Nutzen sein; die Spalte a zeigt, wie viel Teile stärkster englischer Schwefelsäure man mit 100 Tln. Wasser bei 15 oder 20° mischen muß, um eine Säure vom spezifischen Gewicht b zu erhalten.

a	b	a	b	a	b
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	580	1,778
100	1,398	340	1,710	590	1,780
110	1,420	350	1,714	600	1,782
120	1,438	360	1,719		

Über die Schmelzpunkte von Schwefelsäuren macht Payen (Précis de chimie industr. 1877, **1**, 281) Angaben, die man heute als veraltet ansehen muß (wiedergegeben in unserer 2. Aufl., **1**, 219). Hier folgen zunächst meine eigenen Bestimmungen (Berl. Ber. 1881, S. 2649).

Spezifisches Gewicht der Säure bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt
1,671	flüssig bei — 20°	flüssig
1,691	desgl.	desgl.
1,712	desgl.	desgl.
1,727	— 7,5°	— 7,5°
1,732	— 8,5°	— 8,5°
1,749	— 0,2°	+ 4,5°
1,767	+ 1,6°	+ 6,5°
1,778	+ 8,5°	+ 8,5°
1,790	+ 4,5°	+ 8,0°
1,807	— 9,0°	— 6,8°
1,822	flüssig bei — 20°	flüssig
1,840	desgl.	desgl.

Ausführliche Angaben, aber von zweifelhafter Zuverlässigkeit, über diesen Gegenstand macht Pickering (Journ. Chem. Soc. 1890, **57**, 331); weitere ausführliche Tabellen hierüber gibt eine aus R. Pictets Laboratorium stammende Arbeit von Thilo (Chem. Ztg. 1892, S. 1688; Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 827), deren Wiedergabe hier nicht lohnend wäre. Pictet selbst gibt folgende Tabelle, welche auffällige Abweichungen von allen anderen Bestimmungen enthält (Compt. rend. **119**, 642):

Formel	Proz. SO_4H_2	Spez. Gew.	Gefrierpunkt	Formel	Proz. SO_4H_2	Spez. Gew.	Gefrierpunkt
H_2SO_4	100,00	1,842	+ 10°	$H_2SO_4 + 15\,H_2O$	26,63	1,196	— 34°
$H_2SO_4 + H_2O$.	84,48	1,777	+ 3°	" 16 "	25,39	1,187	— 26,5°
$H_2SO_4 + 2\,H_2O$	73,08	1,650	— 70°	" 18 "	23,22	1,170	— 19°
" 4 "	57,65	1,476	— 40°	" 20 "	21,40	1,157	— 17°
" 6 "	47,57	1,376	— 50°	" 25 "	17,88	1,129	— 8,5°
" 8 "	40,50	1,311	— 65°	" 50 "	9,82	1,067	— 3,5°
" 10 "	35,25	1,268	— 88°	" 75 "	6,77	1,045	0
" 11 "	33,11	1,249	— 75°	" 100 "	5,16	1,032	+ 2,5°
" 12 "	31,21	1,233	— 55°	" 300 "	1,78	1,007	+ 4,5°
" 13 "	29,52	1,219	— 45°	" 1000 "	0,54	1,001	+ 0,5°
" 14 "	28,00	1,207	— 40°				

Am wertvollsten ist die von Knietsch (Ber. 1901, S. 4100) für die Schmelzpunkte gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure von 0 bis 100 Proz. SO_3 ermittelte Tabelle, die ich durch Hinzufügung der entsprechenden Gehalte an H_2SO_4 vervollständigt habe und hiermit wiedergebe. Unter „Schmelzpunkt" versteht Knietsch die Temperatur, bei der die abgekühlte Säure, in der die Kristallbildung angefangen hat, konstant bleibt, wenn man sie aus dem kühlenden Bade herausnimmt, bis die Erstarrung beendigt ist. Eine dem Original beigegebene Kurventafel (auch die Kurve Nr. 1, S. 145) zeigt auch die Temperaturen,

bei denen sich die ersten Kristalle bilden, und diejenigen, bei denen bei vorsichtiger Erwärmung die letzten Kristalle schmelzen. Die Kurven zeigen ein deutliches Maximum bei dem Punkte H_2SO_4, H_2O, ein Minimum bei $2\,H_2SO_4, H_2O$, ein fast mit dem ersten zusammenfallendes Maximum bei H_2SO_4, ein Minimum bei $4\,H_2SO_4, SO_3$, ein hohes Maximum bei H_2SO_4, SO_3 (Pyroschwefelsäure), ein Minimum bei $H_2SO_4, 2\,SO_3$ und das höchste Maximum für SO_3 im polymerisierten Zustande.

Schwefelsäure.						Oleum		
Ges. SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Schmelzpunkt	Ges. SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Schmelzpunkt	SO_3 frei Proz.	Schmelzpunkt	
1	1,22	— 0,6°	69	84,52	+ 7,0°	0	+ 10,0°	
2	2,45	— 1,0°	70	85,75	+ 4,0°	5	+ 3,5°	
3	3,67	— 1,7°	71	86,97	— 1,0°	10	— 4,8°	
4	4,90	— 2,0°	72	88,20	— 7,2°	15	— 11,2°	
5	6,12	— 2,7°	73	89,42	— 16,2°	20	— 11,0°	
6	7,35	— 3,6°	74	90,65	— 25,0°	25	— 0,6°	
7	8,57	— 4,4°	75	91,87	— 34,0°	30	+ 15,2°	
8	9,80	— 5,3°	76 } sog.	93,10	— 32,0°	35	+ 26,0°	
9	11,02	— 6,0°	77 } 66°	94,83	— 28,2°	40	+ 33,8°	
10	12,25	— 6,7°	78 } Bé.	95,05	— 16,5°	45	+ 34,8°	
11	13,47	— 7,2°	79	96,77	— 5,2°	50	+ 28,5°	
12	14,70	— 7,9°	80	98,00	+ 3,0°	55	+ 18,4°	
13	15,92	— 8,2°	81	99,25	+ 7,0°	60	+ 0,7°	
14	17,15	— 9,0°	81,63	100,00	+ 10,0°	65	+ 0,8°	
15	18,37	— 9,3°	82	—	+ 8,2°	70	+ 9,0°	
16	19,60	— 9,8°	83	—	— 0,8°	75	+ 17,2°	
17	20,82	— 11,4°	84	—	— 9,2°	80	+ 22,0°	
18	22,05	— 13,2°	85	—	— 11,0°	85	+ 33,0°	(27°)[1]
19	23,27	— 15,2°	86	—	— 2,2°	90	+ 34,0°	(27,7°)
20	24,50	— 17,1°	87	—	+ 13,5°	95	+ 36,0°	(26°)
21	25,72	— 22,5°	88	—	+ 26,0°	100	+ 40,0°	(17,7°)
22	26,95	— 31,0°	89	—	+ 34,2°			
23	28,17	— 40,1°	90	—	+ 34,2°			
—	—	} unter	91	—	+ 25,8°			
—	—	} — 40,0°	92	—	+ 14,2°			
61	74,72	— 40,0°	93	—	+ 0,8°			
62	75,95	— 20,0°	94	—	+ 4,5°			
63	77,17	— 11,5°	95	—	+ 14,8°			
64	78,40	— 4,8°	96	—	+ 20,3°			
65	79,62	— 4,2°	97	—	+ 29,2°			
66	80,85	+ 1,2°	98	—	+ 33,8°			
67	82,07	+ 8,0°	99	—	+ 36,0°			
68	83,39	+ 8,0°	100	—	+ 40,0°			

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte des noch nicht polymerisierten, *frisch hergestellten* Oleums.

Beim Kochen einer verdünnten Schwefelsäure entweicht anfangs reines Wasser; nach Graham mischt sich dem Wasserdampf erst dann Säuredampf bei, wenn sie nur noch 2 Mol. Wasser auf 1 Anhydrid enthält, also bei einem Gehalte an Monohydrat von 84,48 oder einem Volumgewicht von 1,78. Nach mehreren Erörterungen über den Verlust von Schwefelsäure beim Konzentrieren zwischen Lunge, Bode, Walter u. a. darf man annehmen, daß auch in der Großpraxis ein merkliches Verdampfen von wirklicher Schwefelsäure beim Kochen wenigstens bis zu einer Grädigkeit von 60 oder selbst 62° nicht stattfindet; doch wird bei lebhaftem Kochen fast immer, namentlich aber bei Oberfeuer und sicher auch im Gloverturm, etwas Säure in Form von feinen Tröpfchen oder Nebel mechanisch mit fortgerissen. Wenn ruhige Verdunstung bei mäßiger Hitze stattfindet, tritt wohl gar kein Verlust an Schwefelsäure ein.

Der Siedepunkt des Schwefelsäure-Monohydrats wird von Marignac = 338°, von Pfaundler = 317° angegeben. (Man kann eigentlich nur von dem Siedepunkte des konstant überdestillierenden Gemenges mit etwa 98½ Proz. H_2SO_4 reden; vergl. S. 144.) Die Siedepunkte von wasserhaltigen Schwefelsäuren wurden von Dalton im Anfange des 19. Jahrhunderts untersucht. Seine augenscheinlich unrichtige Tabelle ist durch neue Beobachtungen des Verfassers ersetzt worden (Berl. Ber. **11**, 370), auf welche folgende Tabellen gegründet worden sind:

Tabelle. I.

Beobachtetes Volumgewicht	Temperatur Grade C.	Volumgewicht reduziert auf 15° C.	Entsprechender Gehalt an SO_4H_2	Beobachteter Siedepunkt Grade C.	Barometerstand reduziert auf 0°
1,8380	17	1,8400	95,3 Proz.	297	718,8
1,8325	16,5	1,8334	92,8 „	280	723,9
1,8240	15,5	1,8245	90,4 „	264	720,6
1,8130	16	1,8140	88,7 „	257	726,0
1,7985	15,5	1,7990	86,6 „	241,5	720,1
1,7800	15	1,7800	84,3 „	228	720,5
1,7545	16	1,7554	81,8 „	218	726,0
1,7400	15	1,7400	80,6 „	209	720,6
1,7185	17	1,7203	78,9 „	203,5	725,9
1,7010	18	1,7037	77,5 „	197	725,2
1,6750	19	1,6786	75,3 „	185,5	725,2
1,6590	16	1,6599	73,9 „	180	725,2
1,6310	17	1,6328	71,5 „	173	725,2
1,6055	17	1,6072	69,5 „	169	730,1
1,5825	15	1,5825	67,2 „	160	728,8
1,5600	17	1,5617	65,4 „	158,5	730,1
1,5420	17	1,5437	64,3 „	151,5	730,1
1,4935	18	1,4960	59,4 „	143	730,1
1,4620	17	1,4635	56,4 „	133	730,1
1,4000	17	1,4015	50,3 „	124	730,1
1,3540	17	1,3554	45,3 „	118,5	730,1
1,3180	17	1,3194	41,5 „	115	730,1
1,2620	17	1,2633	34,7 „	110	732,9
1,2030	17	1,2042	27,6 „	107	732,9
1,1120	17	1,1128	15,8 „	103,5	732,9
1,0575	17	1,0580	8,5 „	101,5	735,0

Tabelle II.
(Berechnet durch graphische Interpolation.)

Proz. SO_4H_2	Siedepunkt	Proz. SO_4H_2	Siedepunkt	Proz. SO_4H_2	Siedepunkt	Proz. SO_4H_2	Siedepunkt
5	101°	45	118,5°	70	170°	86	238,5°
10	102	50	124	72	174,5	88	251,5
15	103,5	53	128,5	74	180,5	90	262,5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106,5	60	141,5	78	199	92	274,5
30	108	62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	218,5	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295

Die Spannung des Wasserdampfes in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration ist 1845 von Regnault für Temperaturen von 5 bis 35° bestimmt worden (Ann. de chim. [3] **15**, 179). Wir geben hier seine Tabelle für jeden zweiten Grad wieder und fügen zu den von ihm bezeichneten Hydraten noch den Prozentgehalt und das spezifische Gewicht. Ferner geben wir auch Sorels Tabelle (s. f. S.), welche für höhere Temperaturen berechnet und dadurch für die Zwecke der Schwefelsäurefabrikation brauchbarer ist. Die Spannungen sind ausgedrückt in Millimetern Quecksilberdruck.

Regnaults Tabelle der Wasserdampfspannungen verdünnter Schwefelsäuren.

Grad Celsius	$H_2SO_4 + H_2O$ 84,5 Proz. 1,780	$H_2SO_4 + 2H_2O$ 73,1 Proz. 1,654	$H_2SO_4 + 3H_2O$ 64,5 Proz. 1,554	$H_2SO_4 + 4H_2O$ 57,6 Proz. 1,477	$H_2SO_4 + 5H_2O$ 52,1 Proz. 1,420	$H_2SO_4 + 7H_2O$ 43,7 Proz. 1,340	$H_2SO_4 + 9H_2O$ 37,7 Proz. 1,287	$H_2SO_4 + 11H_2O$ 33,1 Proz. 1,247	$H_2SO_4 + 17H_2O$ 24,3 Proz. 1,176
5	0,105	0,388	0,861	1,294	2,137	3,168	4,120	4,428	5,478
7	0,108	0,430	0,985	1,510	2,464	3,643	4,728	5,164	6,300
9	0,112	0,476	1,125	1,753	2,829	4,176	5,408	5,980	7,216
11	0,118	0,527	1,280	2,025	3,240	4,773	6,166	6,883	8,237
13	0,124	0,586	1,454	2,331	3,699	5,443	7,013	7,885	9,374
15	0,131	0,651	1,648	2,674	4,215	6,194	7,958	8,995	10,641
17	0,139	0,725	1,865	3,059	4,793	7,036	9,014	10,222	12,054
19	0,149	0,808	2,108	3,492	5,440	7,980	10,191	11,583	13,628
21	0,159	0,901	2,380	3,977	6,166	9,039	11,506	13,090	15,383
23	0,171	1,006	2,684	4,523	6,979	10,226	12,974	14,760	17,338
25	0,184	1,125	3,024	5,135	7,892	11,557	14,613	16,610	19,516
27	0,199	1,258	3,405	5,822	8,914	13,050	16,443	18,659	21,944
29	0,216	1,408	3,830	6,594	10,060	14,723	18,485	20,929	24,650
31	0,235	1,557	4,305	7,459	11,345	16,600	20,765	23,443	27,666
33	0,256	1,767	4,838	8,432	12,785	18,704	23,311	26,228	31,025
35	0,280	1,981	5,432	9,524	14,400	21,063	26,152	29,314	34,770

Sorels Tabelle der Wasserdampfspannungen von verdünnten Schwefelsäuren.

Spez. Gewicht der Säuren	Prozent H_2SO_4	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
		Temperaturen																	
		Millimeter																	
1,342	44	4,4	6,1	8,5	11,5	15,5	20,9	28,1	37,4	48,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,361	46	4,0	5,5	7,7	10,5	14,5	19,7	26,3	83,6	44,4	59,6	76,5	96,4	—	—	—	—	—	—
1,380	48	3,7	5,0	7,1	9,6	13,4	18,1	23,9	31,5	40,1	53,5	69,0	86,8	107,2	132,1	—	—	—	—
1,399	50	3,3	4,5	6,5	8,8	12,0	16,4	21,4	27,4	35,9	47,4	61,3	77,0	95,6	118,1	152,0	192,6	236,7	—
1,418	52	3,0	4,0	5,8	7,9	10,9	14,5	18,9	24,1	31,5	41,5	54,0	67,9	84,5	104,5	131,2	166,5	207,9	251,5
1,439	54	2,6	3,6	5,0	7,0	9,5	12,5	16,5	21,3	27,8	36,2	47,2	59,9	74,8	92,6	116,1	146,8	183,5	222,0
1,459	56	2,2	3,1	4,3	6,0	8,1	11,0	14,2	18,6	24,1	31,0	41,6	51,6	65,0	80,6	100,9	128,2	160,0	195,0
1,480	58	1,9	2,6	3,5	5,1	7,2	9,1	12,0	15,8	20,4	26,1	34,5	44,0	55,4	68,4	86,2	110,6	138,5	169,5
1,502	60	1,6	2,1	3,0	4,3	6,1	7,5	10,0	13,0	16,9	21,6	28,7	36,7	46,1	56,7	72,3	94,0	118,7	146,0
1,525	62	1,4	1,8	2,6	3,6	5,0	6,5	8,1	10,5	13,9	17,7	23,9	30,0	37,7	46,2	59,7	78,2	100,7	125,0
1,547	64	1,2	1,6	2,2	3,0	4,0	5,5	6,5	8,2	10,9	14,0	18,7	23,9	30,3	37,4	48,0	63,8	83,7	105,0
1,569	66	1,1	1,4	1,8	2,5	3,5	4,5	5,4	6,5	8,9	11,5	15,2	19,1	24,2	30,3	39,0	52,5	70,0	88,0
1,592	68	0,9	1,2	1,5	2,1	3,0	3,8	4,5	5,4	7,2	9,5	12,3	15,4	19,4	24,4	31,4	42,5	56,0	72,0
1,615	70	0,8	1,0	1,3	1,8	2,5	3,3	3,8	4,4	5,9	7,5	9,5	12,1	15,5	19,8	25,5	33,9	44,4	57,0
1,638	72	0,7	0,8	1,0	1,4	2,0	2,8	3,2	3,6	4,8	6,0	7,5	9,5	12,0	15,4	20,0	26,2	33,7	43,4
1,662	74	0,5	0,6	0,6	1,2	1,7	2,1	2,6	3,1	3,9	4,9	6,0	7,5	9,5	12,1	15,4	19,5	24,5	31,5
1,687	76	0,4	0,4	0,5	1,0	1,4	1,8	2,1	2,5	3,0	4,0	4,8	5,9	7,5	9,5	11,8	15,0	18,5	22,0
1,710	78	0,3	0,3	0,4	0,8	1,1	1,4	1,7	2,1	2,4	3,0	3,5	4,0	5,7	7,0	8,5	10,5	13,0	15,8
1,733	80	0,2	0,2	0,3	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	2,4	2,9	3,3	4,1	5,0	6,2	7,5	9,3	11,0
1,755	82	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,9	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7	3,2	3,9	4,7	5,6	6,8

Knietsch (a. a. O., S. 4111) hat ebenfalls die Dampfspannungen bestimmt, zunächst von gewöhnlicher, konzentrierter Säure, bei 100°. Natürlich sinken diese Spannungen schnell mit der Konzentration, da sie von Wasserdampf herrühren, und sind für Säuren von 90 bis 98,3 Proz. bei 100° = 0. Von da an steigen die Dampfdrucke, jetzt verursacht von SO_3, rasch an, wie die Tabelle zeigt, welche die Drucke von $^3/_4$ Vol. rauchender Säure verschiedener Stärken + 2 Vol. Luft in Atmosphären angibt; vergl. auch die Kurve Nr. 7 S. 145.

Depression in mm Hg.

H_2SO_4 Proz.	20° mm	40° mm	60° mm	80° mm	100° mm
61,7	3	10	25	68	143
70,9	2	3	8	22	57
81,4	1	1	1,5	3	10
89,23					1
93,8					
96,26	0	0	0	0	0
97,76					
98,56					

Dampfdruck einiger Oleumsorten.
($^3/_4$ Vol. Oleum + $^1/_4$ Vol. Luft.)

Temperatur	Druck von Oleum 30 Proz. Atm.	Druck von Oleum 40 Proz. Atm.	Druck von Oleum 50 Proz. Atm.	Druck von Oleum 60 Proz. Atm.	Druck von Oleum 70 Proz. Atm.	Druck von Oleum 80 Proz. Atm.	Druck von Oleum 100 Proz. Atm.
35°	—	—	—	—	—	0,150	0,400
40	—	0,075	—	0,225	0,375	0,500	0,650
45	0,050	0,125	—	0,350	0,575	0,650	0,875
50	0,100	0,175	0,350	0,525	0,775	0,875	1,200
55	0,140	0,225	0,450	0,675	1,025	1,200	1,600
60	0,200	0,275	0,550	0,825	1,400	1,500	1,850
65	0,225	0,350	0,700	1,025	1,650	1,900	2,250
70	0,275	0,400	0,825	1,275	2,050	2,300	2,725
75	0,340	0,475	1,000	1,570	2,525	2,800	3,300
80	0,400	0,575	1,150	1,850	3,100	3,500	4,000
85	0,450	0,675	1,400	2,150	3,700	4,175	4,900
90	0,530	0,825	1,700	2,575	4,400	5,050	5,900
95	0,625	0,950	2,050	3,150	5,200	6,000	—
100	0,730	1,100	2,400	3,700	6,000	—	—

Die spezifische Wärme des Schwefelsäure-Monohydrats bei 16 bis 20° ist 0,3315 (Wasser = 1°). Marignac gibt die spezifischen Wärmen verdünnterer Säuren wie folgt:

H_2SO_4	+ 5 aq.	=	0,5764
"	+ 10 "	=	0,7212
"	+ 15 "	=	0,7919
"	+ 25 "	=	0,8537
"	+ 50 "	=	0,9155
"	+ 100 "	=	0,9545
"	+ 200 "	=	0,9747
"	+ 400 "	=	0,9878

Bode hat eine für den praktischen Gebrauch bequemere Tabelle berechnet (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 244):

°B.	Spez. Gewicht	Spez. Wärme	°B.	Spez. Gewicht	Spez. Wärme
66	1,842	0,3315	35	1,320	0,67
63	1,774	0,38	30	1,263	0,73
60	1,711	0,41	25	1,210	0,78
55	1,615	0,45	20	1,162	0,82
50	1,530	0,49	15	1,116	0,87
45	1,453	0,55	10	1,075	0,90
40	1,383	0,60	5	1,037	0,95

Vergl. auch Pickering (Journ. Chem. Soc. 57, 90).

Knietsch (a. a. O., S. 4102) gibt die spezifischen Wärmen von hoch konzentrierten und rauchenden Schwefelsäuren bis 100 Proz. SO_3. Die S. 145 gezeigte Kurve (Nr. 3) fällt kontinuierlich mit der Konzentration, bis man zu 20 Proz. SO_3 kommt; dann steigt sie wieder bis 100 Proz. SO_3, wo sie auf die bedeutende Höhe 0,77 kommt. Die Hauptwerte sind:

Gesamt SO_3	Freies SO_3	Spez. Wärme	Gesamt SO_3	Freies SO_3	Spez. Wärme
80	—	0,3574	92	56,45	0,400
82	2,0	0,345	94	67,34	0,455
84	12,89	0,340	96	78,23	0,535
86	23,78	0,340	98	89,12	0,650
88	34,67	0,350	100	100	0,770
90	45,56	0,360			

Chemisches Verhalten der Schwefelsäure.

Beim Vermischen der konzentrierten Schwefelsäure mit Wasser entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung, indem eine chemische Bindung von mehr Wasser zu bestimmten Hydraten stattfindet, deren Eigenschaften S. 156 f. beschrieben worden sind. Außerdem tritt, wie auch schon erwähnt, beim Mischen von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser eine nicht un-

bedeutende Kontraktion ein, welche ebenfalls mit Wärmeentwickelung verbunden sein muß. Bei Vermischung von konzentrierter Schwefelsäure mit Schnee dagegen wird starke Kälte erzeugt, und zwar durch die Wärmebindung bei der Verflüssigung des Schnees, welche die Wärmeentwickelung infolge der chemischen Verbindung bedeutend übersteigt. Dies tritt jedoch nur ein, wenn das Verhältnis zwischen Säure und Eis bestimmte Grenzen nicht überschreitet; es muß auf 1 Tl. Schwefelsäure mehr als $1^1/_4$ Tle. Schnee vorhanden sein; bei weniger Schnee entsteht eine Temperaturerhöhung.

Selbst bei größerer Verdünnung mit Wasser wird noch viel Wärme frei. Viele Beobachter haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt; wir geben hier nur die Ergebnisse von Thomsen (Berl. Ber. 3, 496), wonach 98 g H_2SO_4 bei Vermischung mit x Grammmolekülen Wasser die folgenden Wärmemengen geben:

Mol. H_2O	
1	6272 W.-E.
2	9364 "
3	11108 "
5	13082 "
9	14940 "
19	16248 "
49	16676 "
99	16850 "
199	17056 "
499	17304 "
799	17632 "
1599	17848 "

Pickering (Journ. Chem. Soc. 57, 94) erhielt etwas höhere Zahlen.

Schwefelsäure			Schwefelsäure			Schwefelsäure		
SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Kal.	SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Kal.	SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Kal.
50	61,25	39	61	74,73	68	72	88,20	119
51	62,48	41	62	75,95	72	73	89,43	126
52	63,70	44	63	77,18	75	74	90,65	133
53	64,93	46,5	64	78,40	79	75	91,88	139
54	66,15	49	65	79,63	83,5	76	93,10	146
55	67,38	51,5	66	80,85	88	77	94,33	152
56	68,60	54	67	82,08	93	78	95,55	160
57	69,83	57	68	83,30	98	79	96,78	168
58	71,05	59,5	69	84,53	103	80	98,00	178
59	72,28	62	70	85,75	108	81	99,23	188
60	73,50	65	71	86,98	113	81,63	100,00	193

Knietsch (a. a. O., S. 4106) gibt die vorstehenden Lösungswärmen für Schwefelsäuren (diejenigen für Oleum vergl. S. 141), welche eine vollständig

kontinuierlich verlaufende Kurve zeigen, vergl. Nr. 3 auf S. 145, wonach also die Bildung der einzelnen Hydrate nicht mit besonderen Wärmetönungen verbunden ist.

Wegen dieser bedeutenden Wärmeentwickelung muß die Vermischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser immer mit Vorsicht geschehen; man soll nie das Wasser in die Säure gießen, sondern die Säure in dünnem Strahle unter Umrühren ins Wasser laufen lassen. Bei plötzlicher Vermischung wird so viel Wärme auf einmal frei, daß die Säure ins Kochen geraten kann und umhergespritzt wird, und Glasgefäße springen dabei sehr leicht.

Die Verwandtschaft der Schwefelsäure für Wasser zeigt sich auch in ihrer großen Hygroskopizität. Die konzentrierte Schwefelsäure ist eines der besten Mittel, um Gase zu trocknen, und wird dazu nicht nur in unzähligen Fällen für wissenschaftliche Zwecke, sondern bisweilen auch für technische Zwecke angewendet. So z. B. bei der Chlorbereitung nach Deacon, wobei das Gemenge von Gasen, nachdem ihm durch Wasser die Salzsäure entzogen worden ist, durch einen Koksturm passiert, in welchem Schwefelsäure herabläuft, um ihm seine Feuchtigkeit zu entziehen. Ebenso wird das Chlorgas getrocknet bei der Methode, verzinnte Eisenabfälle durch Behandlung mit Chlorgas zu entzinnen, welches letztere im trockenen Zustande bei niederer Temperatur auf Eisen nicht einwirkt, aber mit dem Zinn wasserfreies Tetrachlorid liefert. Im großen wird zum Trocknen von Gasen meist Schwefelsäure von 60° B. angewendet, die sich dabei aber nicht weiter als bis 55° B. verdünnen darf, wenn sie noch wasseranziehend wirken und nicht umgekehrt Wasser abgeben soll.

Auch auf flüssige und feste Körper wirkt die konzentrierte Schwefelsäure wasserentziehend, oder sogar wasserabspaltend, wenn in der Substanz noch kein fertig gebildetes Wasser, aber dessen Elemente vorkommen. Auch hierauf gründet sich eine Menge von wissenschaftlichen und technischen Anwendungen der Schwefelsäure, welche bei dieser Gelegenheit häufig die sogenannten Sulfosäuren, in der Regel sehr reaktionsfähige Körper, bildet. Als Beispiele solcher Wirkungen diene die Bildung des Äthers unter der spaltenden Einwirkung der Schwefelsäure, mit der Zwischenbildung von Äthylschwefelsäure, diejenige des Äthylens bei weiterer Wasserabspaltung; die Darstellung des Nitrobenzols, der Pikrinsäure, des Nitronaphtalins u. s. w., die Fabrikation des Resorcins und Alizarins durch die alkalische Schmelzung von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons und viele andere Fälle.

Auch die Verkohlung von vielen organischen Substanzen (Holz, Zucker u. dergl.) bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure ist aus derselben Quelle abzuleiten, und es folgt von selbst, daß diese Säure aus demselben Grunde auf den tierischen Körper höchst giftige Eigenschaften ausüben muß, jedoch nur in konzentrierter Form. Das gewöhnlich angewandte Gegenmittel, gebrannte Magnesia, kann freilich wenig mehr helfen, wenn die Schleimhäute des Schlundes und Magens einmal zerstört sind.

Die Verwandtschaft der konzentrierten Schwefelsäure zu Wasser macht sich auch darin geltend, daß sie in offenen Gefäßen, durch Anziehen von Feuchtigkeit

aus der Atmosphäre, leicht zum Überlaufen kommt, was man bei wissenschaftlichen Apparaten beachten muß, wenn man solche durch Aufstellen von konzentrierter Schwefelsäure vor dem Rosten bewahren will.

Zersetzungen der Schwefelsäure. Solche sind zum Teil schon angeführt worden, z. B. diejenige in Anhydrid und Wasser durch Verdampfen S. 143; der gemischte Dampf läßt sich infolge der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit beider Dämpfe durch Diffusion großenteils in seine Bestandteile zerlegen, so daß man bei 520° in einer Stunde einen Rückstand von 60 Proz. Monohydrat und 40 Proz. Anhydrid erhalten kann, bei 445° 75 Proz. Hydrat und 25 Proz. Anhydrid. (Wanklyn und Robinson, Proc. Royal Soc. **12**, 507; Liebig, Jahresber. 1863, S. 38; Gmelin-Kraut II, **1**, 303); vielleicht läßt sich darauf ein Verfahren zur Gewinnung von rauchender Säure begründen. Auch bereits weit unterhalb des Siedepunktes findet in der flüssigen Säure Dissoziation statt; es ist S. 143 darauf hingewiesen worden, daß schon bei 30 bis 40° das Monohydrat Dämpfe von Anhydrid ausgibt (Marignac), was durch die genauen Untersuchungen von Dittmar (Chem. Soc. Journ. [2] 7, 446) und Pfaundler und Pölt (Zeitschr. Chem. **13**, 66) bestätigt wird.

Eine weitergehende Zersetzung findet statt: in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser, beim Durchleiten des Dampfes von Schwefelsäure durch stark glühende, am besten mit Porzellanstücken gefüllte Porzellan- oder Platinröhren (diese Zersetzungsmethode ist von Deville und Debray als „billige“ Darstellungsmethode für Sauerstoff empfohlen worden, hat sich aber wegen ungenügenden Abzuges für die schweflige Säure oder deren Salze nicht als solche bewährt, dagegen schien es einige Zeit, als ob sie eine große Rolle für die Anhydriddarstellung nach Cl. Winkler spielen würde; vergl. 11. Kapitel). Schwefelsäure wird ferner zersetzt beim Erwärmen mit Kohle auf 100 bis 150° in Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd; durch Phosphor beim Kochen mit Abscheidung von Schwefel; beim Kochen mit Schwefel unter Bildung von Schwefeldioxyd; durch den elektrischen Strom in Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff u. s. w. (in verdünnter Schwefelsäure tritt jedoch durch den elektrischen Strom nur Wasserzersetzung ein).

Die Schwefelsäure galt früher bei Temperaturen unter ihrem Siedepunkte für die stärkste aller Säuren, weil sie sämtliche übrigen Säuren aus ihren Salzen austreibt, wenn Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. dies erlauben; doch ist es von Interesse, daß umgekehrt auch das Natriumsulfat durch Salzsäure zersetzt werden kann. Auch die „Aviditätsverhältnisse“ zeigen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure und Salpetersäure stärkere Säuren als Schwefelsäure sind. Boussingault zeigte zuerst (Annal. chim. phys. [5] **2**, 120), daß trockenes Salzsäuregas in der Rotglut die Sulfate des Kaliums, Natriums, Baryums, Strontiums und Calciums zersetzt (hierüber mehr weiter unten). Feuerbeständigere Säuren treiben bei höheren Temperaturen die Schwefelsäure aus, z. B. Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure zwei Hauptreihen von Salzen, nämlich saure, nach der Formel $SO_2 <^{OH}_{OM'}$, und neutrale, nach der Formel

$SO_2<^{OM}_{OM}$. Sehr häufig kommt sie auch in basischen, selten in übersauren Salzen vor.

Auf der großen Verbindungsfähigkeit der Schwefelsäure mit allen Basen beruhen ihre technischen Anwendungen zum großen Teile. Von ihren Salzen, welche zum Teil Vitriole genannt werden, sind die sauren und neutralen in Wasser löslich, ausgenommen die neutralen Salze mit Baryum, Strontium, Blei, Silber und Quecksilber (-oxydul), welche sehr schwer oder fast gar nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind. Schwefelsaures Calcium ist in Wasser schwer löslich. Die Sulfate sind meist unlöslich in Weingeist. Die basischen Sulfate sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren. Die Sulfate neigen sehr zur Bildung von Doppelsalzen, von denen diejenigen Alaune genannt werden, welche einwertige und drei- (resp. vier-) wertige Metalle kombiniert enthalten.

Die neutralen Sulfate der Alkalien, von Calcium, Magnesium, Silber, Mangan und Ferrosum (Eisenoxydul), letzteres, wenn ganz frei von Säure und Sesquioxyd, röten das blaue Lackmuspapier nicht, während alle anderen löslichen Sulfate dies tun. Beim Erhitzen zur Rotglut bleiben nur die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleies unverändert; bei noch höherer Hitze (der des schmelzenden Eisens) zerfallen auch diese, außer den Alkalisulfaten, welche sich unverändert verflüchtigen. Auch Zink- und Manganvitriol sind schon schwer zersetzbar; dies erklärt die Schwierigkeit, Blende vollständig in Zinkoxyd umzuwandeln.

Beim Rösten geben die zersetzbaren Sulfate Metalloxyde, Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Viel leichter werden die Sulfate durch gewisse Zuschläge (Kohle, Eisen u. s. w.) beim Erhitzen zerlegt.

Auf die Metalle wirkt die Schwefelsäure in sehr verschiedener Weise. Die wasserzersetzenden Metalle geben mit ihr in der Kälte nur Wasserstoffgas; in der Wärme jedoch geben selbst Zink und Eisen schon schweflige Säure, und Zink kann dabei, wenn in bestimmter Weise verfahren wird, sogar Schwefelwasserstoff geben (Fordos und Gélis, bei Gmelin-Kraut l. c. und Kolbe, Dingl. polyt. Journ. **162**, 77). Die meisten Schwermetalle wirken in der Kälte und bei verdünntem Zustande der Säure nicht auf Schwefelsäure ein und entwickeln erst beim Erhitzen mit konzentrierter Säure Schwefeldioxyd, z. B. Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, mit gleichzeitiger Bildung von Sulfaten; Gold, Platin, Iridium, Rhodium wirken bei keiner Temperatur auf reine Schwefelsäure ein.

Auf reines Platina hat reine Schwefelsäure höchst geringe Wirkung, selbst bei Siedhitze; die in käuflicher Säure nie fehlenden Verunreinigungen verursachen jedoch einen gewissen Angriff, wie wir sehen werden, wenn die Konzentration der Schwefelsäure in Platingefäßen behandelt werden wird; ebenso wird auch unreines Platin unter Umständen stärker angegriffen als reines, während Gold einen kaum merklichen Angriff erleidet.

Das Verhalten des Gußeisens zu Schwefelsäure ist von großer technischer Wichtigkeit. Man hat längst gewußt, daß konzentrierte Schwefelsäure weder in

der Kälte noch in der Hitze irgend erheblich auf Gußeisen wirkt, vorausgesetzt, daß keine Luft zutreten kann, deren Feuchtigkeit die Säure verdünnen und eine stärkere Einwirkung hervorrufen würde. Trotzdem hielt man es anfänglich für einen ungemein kühnen Schritt, als einige Sodafabrikanten in Lancashire begannen, das Kochsalz mit Schwefelsäure in eisernen Schalen zu zersetzen, wie wir bei der Fabrikation des Sulfats sehen werden. Seitdem sind die Fabrikanten weitaus kühner geworden, und schon seit vielen Jahren wendet man gußeiserne Gefäße zur Scheidung von Gold und Silber durch siedende Schwefelsäure, zur Fabrikation von Nitrobenzol und analogen Produkten vermittelst Mischungen von starker Schwefelsäure und Salpetersäure in unzähligen anderen Fällen an, wo man mit starken Säuren in der Kälte oder in der Hitze arbeiten muß, sogar für die letzte Konzentration der Schwefelsäure selbst. Auch mäßig verdünnte Säure wirkt in der Kälte oder ganz mäßiger Wärme bei Luftabschluß auf Gußeisen nicht ein; man kann daher dieses Material für Druckkessel zum Heben der Kammersäure und für ähnliche Zwecke verwenden.

Es wird meist angenommen, daß gewisse Sorten von Gußeisen dem Angriff der Säuren besser als andere Widerstand leisten. Dieser Punkt ist zugleich mit einigen anderen hier einschlägigen in des Verfassers Laboratorium untersucht worden (Chem. Ind. 1886, S. 47), worüber in der 2. Aufl. d. W. **1**, 141 ff. ausführlich berichtet ist.

Es ließ sich daraus Folgendes schließen:

Bei gewöhnlicher Temperatur (und Luftabschluß) ist die Einwirkung aller untersuchten Säuren auf alle Gußeisenmischungen sehr unbedeutend und sind irgend erhebliche Unterschiede gar nicht wahrzunehmen.

Beim Siedepunkte des Wassers ist der Angriff schon bedeutend stärker, und zwar zeigt es sich ganz durchgängig, daß die 66grädige Säure (= 84° D.) den geringsten Angriff bewirkt, die 60grädige (= 71° D.) aber das Gußeisen um etwa das $1^1/_2$fache und die 50grädige dasselbe um das Dreifache von der 66grädigen Säure angreift. Weitaus stärkere Unterschiede treten aber nun beim Siedepunkte der Säuren hervor. Während die 66grädige Säure bei 295° das Gußeisen nur ganz unbedeutend mehr als bei 100° angreift und selbst die (etwas Stickstoffsäuren enthaltende) Handelssäure wenn auch merklich, doch nicht erheblich stärker als die reine Säure oder die etwas SO_2-haltige wirkt, so finden wir, daß die 60grädige Säure bei ihrem Siedepunkte (200°) um das 10- bis 20fache (im Durchschnitt um das 14fache) stärker als bei 100° wirkt (und im Durchschnitt um das 20fache stärker als die 66grädige bei 295°). Die Handelssäure von 60° Baumé wirkt in zwei Fällen bei 200° etwas stärker, in zwei anderen ganz ebenso stark wie die reine Säure von derselben Grädigkeit. Dies zeigt, daß man nicht gut die Schwefelsäure von niedrigerer Stärke in Eisengefäßen auf 66° B. = 95 Proz. H_2SO_4 bringen kann; erst von dieser Stärke ab darf man sie in Gußeisen zum Kochen bringen.

Die 50grädige Säure (= 53° D.), welche bei 100° doppelt so stark wie die 60grädige wirkt, greift das Eisen bei ihrem Siedepunkte, also 147°, merklich weniger als die 60grädige bei deren Siedepunkte, 200°, an, nämlich etwa nur $^3/_4$mal so viel, aber immer noch 14mal so viel als die 66grädige Säure bei

295°. Ein Unterschied zwischen reiner und Handelssäure ist bei 50° B. gar nicht zu spüren.

Was die einzelnen Eisenmischungen betrifft, so verschwinden deren Unterschiede gegenüber der 66grädigen Säure in allen Fällen, und gegenüber den schwächeren Säuren bei 20° und 100° C. Dagegen zeigt es sich beim Siedepunkte der schwächeren Säuren deutlich, daß Holzkohlenroheisen und Hartguß recht merklich weniger als alle übrigen Sorten angegriffen werden. Ein Unterschied zwischen heißem und kaltem Eisenguß ist dabei nicht zu bemerken. Bei allen übrigen Sorten resp. Mischungen sind die Verhältnisse etwas komplizierter, so daß bestimmte Unterschiede sich nicht so leicht aufstellen lassen; am stärksten ist jedenfalls der Angriff auf das schottische Roheisen (Nr. 8) und die Mischung von diesem mit Hämatit-Roheisen (Nr. 7).

Die folgenden Versuche zeigten die Wirkung des nach des Verfassers Gefrierverfahren im großen dargestellten Schwefelsäuremonohydrats (mit 99¾ Proz. H_2SO_4) bei Luftabschluß auf verschiedene Metalle.

Metall	Gewichtsverlust in Prozent		Gewichtsverlust in Gramm pro Quadratdecimeter	
	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°
Gußeisen	0,041	0,071	0,062	0,105
Schmiedeeisen	0,175	0,313	0,056	0,095
Kupfer	2,63	—[1])	1,115	—[1])
Blei	3,48	3,65	1,790	1,847

Mithin kann man sagen, daß das Schwefelsäuremonohydrat auf Guß- und Schmiedeeisen bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° sehr wenig einwirkt, wenn die Luft ausgeschlossen ist. Ein merklicher Unterschied zwischen dem Monohydrat und der gewöhnlichen 66grädigen Säure ist in dieser Beziehung nicht vorhanden. Kupfer und Blei dagegen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen, Blei noch mehr als Kupfer. Bei 100° leidet das Blei kaum mehr als bei 20°, während das Kupfer schon in heftige Reaktion, mit Entwickelung von SO_2, eintritt. Als am meisten maßgebend dürfen wir den Oberflächenangriff, z. B. den Gewichtsverlust pro Quadratdecimeter, ansehen.

Föhr (Fischers Jahresber. 1886, S. 295) zeigt, daß Eisen, welches säurebeständig sein soll, viel chemisch gebundenen und wenig graphitischen Kohlenstoff enthalten muß, während genau das Gegenteil in Bezug auf Widerstand gegen alkalische Einflüsse, wie z. B. bei Schmelzkesseln für Ätznatron, gilt. Im

[1]) Der Angriff auf Kupfer bei 100° war so stark, daß keine genaue Bestimmung des Verlustes möglich war.

ersteren Falle sollte das Eisen viel Mangan und wenig Silicium, im letzteren wenig Mangan und viel Silicium enthalten. Schmelzende Alkalien lösen gebundenen Kohlenstoff und Mangan, aber sehr wenig Graphit und Silicium (?) auf. Eine Mischung, welche gute Sulfatkessel (oder Säurekonzentrationskessel) liefert, muß schlechte Sodakessel ergeben und umgekehrt.

Schmiedeeisen wird weit stärker als Gußeisen angegriffen; aber bei gewöhnlicher Temperatur widersteht es doch stärkeren Schwefelsäuren bis zu 1,70 spez. Gew. hinunter vollkommen (vielleicht noch bis etwas unterhalb obiger

Abnahme pro Quadratmeter und Stunde in Gramm nach 72stündiger Einwirkung der Säure bei 18 bis 20°.

H_2SO_4 Proz.	SO_3 Proz.	Gußeisen	Flußeisen	Schweißeisen
48,8	39,9	6,2177	—	—
61,2	50,0	0,1510	—	0,3032
67,7	55,3	0,0847	—	0,0789
73,4	59,9	0,0662	—	0,0623
79,7	65,0	0,1560	—	0,1159
83,7	68,4	0,1388	—	0,1052
85,1	69,5	0,1306	—	0,1034
88,2	72,0	0,1636	—	0,1417
90,6	73,9	0,1760	—	0,1339
92,0	75,2	0,0983	—	0,1040
93,0	75,9	0,0736	0,0987	0,0855
94,3	77,0	0,0723	0,0933	0,0708
95,4	77,9	0,1274	0,1471	0,1209
96,8	79,0	0,1013	0,0815	0,0988
98,4	80,3	0,0681	0,0533	0,0655
98,7	80,6	0,0583	0,0509	0,0570
99,2	81,0	0,0568	0,0418	0,0504
99,30	81,07	0,057	0,042	0,050
99,50	81,25	0,060	0,038	0,049
99,77	81,45	0,066	0,042	0,049
100,00	81,63	0,037	0,088	0,076
81,8 Ges. SO_3	0,91 SO_3 frei	0,201	0,393	0,323
82,02	2,00	0,190	0,285	0,514
82,28	3,64	0,132	0,441	0,687
82,54	4,73	0,154	0,956	1,075
82,80	7,45	0,151	0,566	1,321
83,50	10,17	0,079	0,758	1,540
84,20	12,89	0,270	1,024	0,892
84,62	16,16	0,271	1,400	0,758
85,05	18,34	0,076	1,988	1,530
86,00	23,78	0,070	0,245	0,471
88,24	34,67	0,043	0,033	0,053
90,07	45,56	0,040	0,018	0,019

Gehalt an Ges.-Kohlenstoff und Graphit.

	Prozent Ges.-Kohlenstoff	Prozent Graphit
Gußeisen	3,55	2,787
Flußeisen	0,115	—
Schweißeisen.	0,076	—

Konzentration). Wo jedoch durch den Einfluß feuchter Luft die Säure verdünnter wird, tritt eine sehr starke Reaktion ein. Daher müssen die jetzt so allgemein zum Transport der Schwefelsäure verwendeten Eisenfässer oder Kesselwagen gegen jeden Luftzutritt in ihr Inneres im leeren Zustande verwahrt werden, und an den Stellen, wo dies nicht möglich ist, z. B. an den Mannlöchern, schützt man sie durch einen Überzug von Bleiblech.

Knietsch (a. a. O., S. 4109) gibt vorstehende Tabelle über die Angreifbarkeit des Eisens. Hierzu macht er folgende Bemerkungen (a. a. O., S. 4090). Gußeiserne Gefäße eignen sich sehr gut für die Darstellung von hydratischer Schwefelsäure, aber nicht für rauchende Säuren, denn obwohl diese das Gußeisen nur wenig angreifen, so verursachen sie doch eine Zersprengung desselben, manchmal ganz plötzlich mit lautem Knall. Augenscheinlich diffundiert Oleum in die Poren des Gußeisens, wo es zu SO_2 und H_2S reduziert wird, und wobei aus dem Kohlenstoff auch CO_2 entsteht, alles Gase, deren kritische Temperaturen ziemlich niedrig liegen, wodurch im Innern des Gußeisens hohe Spannungen erzeugt werden. Schmiedeeisen (und Zink) wird von schwach rauchenden Säuren (bis 27 Proz. SO_3) relativ stark angegriffen, was sich aus der Kurve für die Zunahme der elektrischen Leitungsfähigkeit Nr. 5, Fig. 39, S. 145 erklärt. Deren Minimum liegt bei 100 Proz. H_2SO_4, worauf die Kurve wieder scharf ansteigt bis zu einem Maximum von 10 bis 15 Proz. freiem SO_3, worauf sie ebenso schnell bis zu sehr kleinen Werten herabsinkt. Oleum mit 27 Proz. freiem SO_3 ist wieder vollständig passiv; daher können schmiedeeiserne Apparate viele Jahre lang für die Fabrikation von starken Oleumsorten benutzt werden. (Vergl. auch Kurve Nr. 10 auf S. 145.)

Die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei ist öfters untersucht worden. Calvert und Johnson (Compt. rend. **56**, 140; Dingl. polyt. Journ. **167**, 358) fanden, daß Blei um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist, und zweitens, daß ein starker Angriff erst bei einer Stärke der Schwefelsäure von mehr als 60° Baumé stattfindet. Mallard (Bull. Soc. Chim. 1874, **2**, 114; Wagners Jahresber. f. 1875, S. 363) und Hasenclever erhielten ähnliche Resultate. Bauer (Berl. Ber. 1875, S. 210) fand, daß 50 g Säure von 66° B. mit 0,2 g reinem Blei eine namhafte Gasentwickelung bei 175°, eine stärkere bei 190° hervorbrachte; bei 230 bis 240° wird plötzlich alles Blei in Sulfat verwandelt, unter Auftreten von SO_2, H und S. Blei, welches Wismut (0,71 — 4 — 10 Proz.) enthielt, wurde noch stärker angegriffen, während kleine Mengen von Antimon und Kupfer das Blei widerstandsfähiger

machen; Platina wirkt ähnlich; eine Legierung von 90 Blei mit 10 Zinn verhält sich wie reines Blei.

Nach Versuchen von J. Glover (Chem. News 45, 105) wird reines Blei, in einer Bleikammer aufgehängt, weniger angegriffen als solches, welches 0,1 bis 0,75 Proz. Kupfer und 0,1 bis 0,5 Proz. Antimon enthält. N. Cookson (ebend., S. 106) fand, daß starke Säuren bei hoher Temperatur auf antimonhaltiges Blei stärker als auf reines Blei wirken, während schwache Säuren bei niedriger Temperatur sich umgekehrt verhalten.

Napier und Tatlock (ebend. 42, 314) fanden, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei von einer Wasserstoffentwickelung begleitet ist, welche ein Auftreiben der zugelöteten Bleigefäße, in denen die Säure öfters verschickt wird, verursachen kann. Diese Wasserstoffentwickelung ist sehr ungleich bei verschiedenen Bleisorten. Pitkin (Journ. Chem. Soc. 1885, 2, 460) findet, daß bei Antimongehalt (bis zu 10 Proz.) das Blei durch Schwefelsäure in der Kälte weniger, bei 100° aber mehr als reines Blei angegriffen wird. Zinn und Zink vermehren, Wismut (über 1 Proz.), Kadmium, Silber vermindern den Angriff.

Hochstetter (Bull. Soc. Ind. du Nord de la France 1890, p. 231) fand, daß ganz kupferfreies Blei von Schwefelsäure sehr stark, aber schon bei einem Gehalte von 0,02 Proz. Cu sehr wenig angegriffen werde. Auch Antimon soll schützend einwirken. Seine Versuche waren im großen, an Apparaten der Fabrikation, angestellt, aber rein empirischer Natur, und es kann doch dabei ein Irrtum untergelaufen sein, da Gewichtsverluste nicht bestimmt wurden. Möglicherweise wurde der mechanische Widerstand durch größere Härte mit dem chemischen vermengt.

Nach Versuchen von Veley (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 211) soll ein Gemisch von Salpetrigsäure und Salpetersäure stärker als jede der beiden Säuren für sich auf Blei wirken. Dies hat jedoch kaum irgend welche Wichtigkeit für die Schwefelfabrikation, da hier die Salpetersäure, wenn sie überhaupt auftritt, stets von salpetriger Säure begleitet ist, überdies aber das Vorhandensein des ungeheuren Schwefelsäureüberschusses die Bedingungen von Grund aus modifizieren muß.

Eine ausgedehnte Untersuchung über die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei ist von Ernst Schmid mit mir ausgeführt worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 642). Eine ganz kurze Zusammenstellung der von uns gezogenen Schlüsse folgt hiermit.

1. In der Wärme ist in allen Fällen das reinste Blei widerstandsfähiger gegen reine nitrose Schwefelsäure, mit oder ohne Luftzutritt, als „Antimonblei“ mit 18 Proz. Sb, „Hartblei“ mit 1,8 Proz. Sb oder auch nur 0,2 Proz. Sb enthaltendes Weichblei.

In der Kälte verhält sich Blei mit 0,2 Proz. Sb unbedeutend besser als das reinste Blei; Hartblei mit 1,8 Proz. Sb erheblich schlechter, noch schlechter als die Legierung mit 18 Proz. Sb.

2. Nitrose Säure, wenn konzentriert, greift in allen Fällen stärker an als reine Säure. Bei etwas verdünnten Säuren (spez. Gew. 1,72 bis 1,76)

greift die Nitrose Weichblei und Hartblei weniger als reine Säure an, augenscheinlich, weil sich sofort eine schützende Decke von Bleisulfat bildet. Bei größerer Verdünnung tritt stärkerer Angriff ein (s. u.).

3. In allen Fällen wirkt Nitrose bei Luftzutritt stärker als bei Luftabschluß ein.

4. Von zwei Sorten „Weichblei" ist das reinere auch das bessere; namentlich scheint auch ein sehr geringer Wismutgehalt (0,044 Proz.) schon schädlich zu sein.

5. Es ist durchaus unzulässig, die Angreifbarkeit eines Bleies durch Schwefelsäure aus der Menge des entwickelten Gases (Wasserstoff) ableiten zu wollen. Weichblei entwickelt sehr viel, Hartblei, bei viel größerem Gewichtsverluste, äußerst wenig Wasserstoff ($^{1}/_{200}$ der theoretischen Menge), vermutlich infolge von galvanischen Wirkungen. Gerade aus diesem Grunde soll man aber zum Transporte von konzentrierter Schwefelsäure in dicht verschlossenen oder verlöteten Bleigefäßen nicht Weichblei, sondern nur Hartblei wählen, weil sonst ein Auftreiben oder Sprengen der Gefäße durch den Wasserstoff eintreten kann.

6. a) Blei mit bis 0,2 Proz. Kupfergehalt (stärker kupferhaltige Legierungen, z. B. mit 1 Proz. Cu, lassen sich nicht mehr homogen auswalzen) wird in konzentrierter, reiner Schwefelsäure in der Kälte mehr als reines Blei angegriffen; bei Nitrose ist kein großer Unterschied.

Bei 100° wirken alle Arten von Säuren auf reines und kupferhaltiges Blei so gut wie gleich ein, konzentrierte reine Säure etwas schwächer als konzentrierte Nitrose, aber mehr als Nitrose von 1,720 (ähnlich wie bei antimonhaltigem Blei, vergl. Nr. 2).

Bei 200° greift konzentrierte Säure das Weichblei und das 0,02 Proz. Kupfer haltende gleich stark, dasjenige mit stärkerem Kupfergehalte merklich, jedoch nicht sehr wesentlich, schwächer an. Nitrose wirkt auf kupferhaltiges Blei eher stärker.

b) Oberhalb 200° (225 bis 255°) wird ein mit 1 Proz. Antimon legiertes Blei von reiner Schwefelsäure weitaus (bei 225° : $26^{1}/_{2}$ mal) stärker als reines Blei angegriffen; dagegen ist ein mit 0,2 Proz. Kupfer legiertes Blei bei 235° 17 mal, bei 255° $26^{1}/_{2}$ mal widerstandsfähiger als Jungfernblei.

7. a) Reines Weichblei zeigt bis 220° mit konzentrierter Schwefelsäure keine sichtbare Gasentwickelung. Von hier ab treten immer mehr Gasblasen auf und bei 260° löst sich das Blei momentan unter heftigem Aufschäumen, Geruch nach SO_2 und Abscheidung von Schwefel auf, wobei die Temperatur bis 275° steigt.

b) Dasselbe Blei, mit 0,2 Proz. Kupfer legiert, zeigt mit Schwefelsäure erst bei 260° deutliche Gasentwickelung, die bis zum Siedepunkte (über 310°) etwas zunimmt; beim Siedepunkte löst sich das Blei nur ganz allmählich auf.

c) Dasselbe Blei wie zuerst, mit 1 Proz. Antimon legiert, zeigt mit Schwefelsäure die erste Gasentwickelung bei 175°, stärker von 225° ab, und bei 275 bis 280° tritt dieselbe stürmische, momentane Auflösung ein wie bei reinem Weichblei.

(Ähnliches ist von Bauer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, S. 210, beobachtet worden, nach dem 0,73 Proz. Wismut die Temperatur der plötzlichen Auflösung des Bleies von 240 auf 160° herabdrückt.)

Mithin ist reinstes Blei bei einer Temperatur von 260° einer plötzlichen, vollständigen Auflösung durch Schwefelsäure ausgesetzt. Ein Zusatz von 1 Proz. Sb erhöht diese Temperatur nur um etwa 20°; 0,2 Proz. Kupfer dagegen benimmt dem Blei diese Tendenz fast vollständig (vermutlich sind Hochstetters Versuche, S. 176, hierdurch zu erklären).

8. Der Gehalt des Weichbleies an Sauerstoff (Oxyd) ist auch in extremen Fällen äußerst gering und scheint mit der Angreifbarkeit durch Schwefelsäure in keinem Zusammenhange zu stehen. Dagegen ist diese, wie leicht begreiflich, geringer bei mechanischer Verdichtung der Oberfläche.

9. Als Endschluß für die Auswahl einer Bleisorte für Konstruktion der in der Schwefelsäure vorkommenden Apparate ist folgender hinzustellen:

Für Schwefelsäurekammern, Türme, Reservoire, Rohrleitungen und alle anderen Fälle, in denen die Temperatur nur bis zu mäßiger Höhe, jedenfalls nie auf 200° C. steigen kann, ist das reinste Weichblei allen übrigen Bleisorten unbedingt vorzuziehen; es wird von warmer, verdünnter oder konzentrierter, reiner oder nitroser Säure am wenigsten angegriffen.

Ein irgend höherer Gehalt an Antimon schädigt in fast allen Fällen, Kupfer nutzt wenigstens gar nichts; ausgenommen sind natürlich die Fälle, wo man dem Blei größere Härte geben will, und der in Nr. 5 erwähnte, von luftdicht zu verschließenden Transportgefäßen. Ein Zusatz von etwa 0,2 Proz. Antimon kann deshalb bei Apparaten, die nur mit kalter Säure in Berührung kommen, nützlich sein; bei warmer Säure ist selbst dieser Zusatz lieber zu vermeiden.

Für ganz hohe Temperaturen, also z. B. für die heißesten Konzentrationspfannen, die zwar nicht über 200° steigen sollten, aber doch einmal zufällig darüber kommen könnten, ist ein Zusatz von 0,1 bis 0,2 Proz. Kupfer vorteilhaft, während Antimon hier unbedingt vermieden werden sollte (vergl. Nr. 6 b). Zwar hilft das Kupfer bei 200° noch nichts, wohl aber von 225° ab, und bei etwaigem Wismutgehalte schützt ein Kupfergehalt das Blei vor der hin und wieder beobachteten plötzlichen Zerstörung.

10. Technisches „Monohydrat“ greift das Blei bei 50° vielmal stärker als konzentrierte Schwefelsäure an. [NB. Das benutzte „Monohydrat“ hatte schon etwas Wasser angezogen und enthielt nur 98,85 Proz. H_2SO_4; es griff das Blei $13\frac{1}{2}$ mal so stark wie gewöhnliche konzentrierte Säure von $96\frac{1}{2}$ Proz. H_2SO_4 an. Bei frischem Monohydrat von $99\frac{1}{2}$ bis $99\frac{3}{4}$ Proz. wäre der Unterschied sicher noch viel größer gewesen.]

11. Rauchende Schwefelsäure greift das Blei viel stärker als gewöhnliche konzentrierte Säure an; Oleum von 20 Proz. SO_3 32 mal so stark, stärkeres Oleum wieder etwas weniger als das 20 prozentige, weil sich sofort eine kompakte Schicht von Bleisulfat auf dem Blei bildet. Jedenfalls ist also Blei nicht mit rauchender Schwefelsäure zusammenzubringen.

12. Salpetersäure von dem spez. Gew. 1,37 bis 1,42 kann in der Kälte mit Blei in Berührung gebracht werden, schwächere Säure nicht; aber auch stärkere Säure greift das Blei wieder mehr an, doch nicht mehr als konzentrierte Schwefelsäure. Gemenge von konzentrierter Schwefelsäure und starker Salpetersäure greifen das Blei äußerst wenig, viel weniger als konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure für sich, an und können ohne jedes Bedenken in bleiernen Gefäßen behandelt werden.

13. Versuche mit Mischungen von Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure, teils auch mit Salpetersäure, welche sämtlich so gestellt waren, daß sie ursprünglich 0,1 Proz. N enthielten, aber durch längeres Stehenlassen und Erwärmen auf 65° absichtlich auf den Zustand gebracht worden waren, in dem sie in einer Bleikammer wirklich existieren können, zeigen folgende Erscheinungen. Wenn man einer verdünnten Schwefelsäure etwas Salpetersäure zusetzt und dann erwärmt, so verflüchtigt sich ein wenig Salpetersäure, aber es bildet sich keine Nitrosylschwefelsäure, bis die Konzentration über 1,5 spez. Gew. steigt. Von hier an entweicht Sauerstoff und bei 1,768 ist die Salpetersäure fast ganz verschwunden und durch SO_5NH ersetzt. Ebenso bildet sich umgekehrt aus Nitrose durch Verdünnen Salpetersäure, und zwar augenscheinlich bei längerem Erwärmen teilweise nicht durch Spaltung in NO_3H und NO, sondern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft.

Gerade um den Punkt herum, wo die Nitrosylschwefelsäure eben noch existenzfähig ist, ist der Angriff der Säure auf Blei weitaus am schwächsten. Er steigt mit der Verdünnung, und zwar proportional derselben, augenscheinlich durch vermehrte Bildung von NO_3H; ebenso mit größerer Konzentration, späterhin sogar rapide, da nun die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure sich mit derjenigen der Nitrosylschwefelsäure und der Salpetersäure vereinigt. Das Minimum des Angriffes liegt zwischen 1,5 und 1,6 spez. Gew., also gerade bei der Stärke, welche die Säure in den Bleikammern weder unter- noch überschreiten sollte. Dies zeigt, daß es schon aus diesem Grunde unrationell ist, die Säure in der ersten Kammer zu stark zu halten (vergl. 7. Kapitel).

Wie wir sehen, wird Wismut meist als ein besonders schädlicher Bestandteil des Bleies in Bezug auf die Wirkung der Schwefelsäure angesehen. Aber H. O. Hofmann (Mineral Industry 5, 398) behauptet, daß Wismut bei 2 Proz., jedenfalls aber in den in käuflichen Bleisorten vorkommenden Mengen, die Angreifbarkeit des Bleies in Schwefelsäurekammern nicht erhöhe; es sei viel wichtiger, die Oberfläche des Bleies rein und glatt zu erhalten, um das Anhaften von Säuretröpfchen zu verhüten. [Während der letzte Satz ohne Widerspruch bleiben wird, widerstreitet denn doch die das Wismut betreffende Behauptung sämtlichen sonstigen Erfahrungen!]

In einem mir vorgekommenen Falle verhielten sich zwei Glovertürme ganz verschieden, indem der eine 13 Jahre lang ohne Bleireparatur ging, während der andere schon vor Verlauf von zwei Jahren in Reparatur kam. Das Blei hatte in beiden Fällen fast identische Zusammensetzung, enthielt aber im ersten Falle 0,004 Proz., im zweiten 0,012 Proz. Wismut.

12*

Nach Junge (Sächs. Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen f. 1895) ziehen manche Schwefelsäurefabrikanten das nach Pattinson entsilberte Blei dem nach Parkes entsilberten vor, weil das letztere angeblich mehr Zink enthalte. Hofmann (a. a. O.) zeigt, daß im Gegenteil das Parkes-Blei weniger Zink, aber mehr Wismut als Pattinson-Blei enthält. Man stimmt darin überein, daß für Verdampfpfannen Pattinson-Blei besser als Parkes-Blei ist. Dies würde dazu stimmen, daß Pattinson-Blei tatsächlich mehr Kupfer und weniger Wismut als Parkes-Blei enthält (vergl. S. 178).

Flußsäure, wie sie durch flußspathaltige Blenden in die Schwefelsäure kommen kann, verursacht nach Prost (Chem. Ztg. 1902, S. 12) schon in sehr geringer Menge große Schädigung in Glovertürmen und Kammern. Meist enthalten die Blenden nur Spuren von Fluor, aber in einem Falle fand er 7 Proz. (Die angeführten Versuche zeigen bis 2 Proz. HF keine erhebliche Mehrwirkung der Schwefelsäure auf Blei. Gasförmiger Fluorwasserstoff scheint viel stärker zu wirken. Vergl. S. 65.)

Muir und Robb (Chem. News **45**, 70) fanden, daß Zink in Berührung mit Schwefelsäure von der Formel H_2SO_4, $5\,H_2O$ noch ein etwas H_2S-haltiges, mit H_2SO_4, $6\,H_2O$ jedoch reines Wasserstoffgas gibt. Zinn wird von einer Säure von dem Wassergehalte $= H_2SO_4$, $3\,H_2O$ nicht angegriffen.

Verhalten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gegen die Oxyde des Stickstoffs.

Die Reaktionen zwischen den Oxyden und Säuren des Stickstoffs und Schwefels sind von außerordentlich großer Wichtigkeit für die Theorie des Schwefelsäureprozesses im allgemeinen und für die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen im besonderen; wir werden sie an dieser Stelle abhandeln.

Die älteren Arbeiten von Clément-Desormes, Dalton, Davy, Berzelius, Gay-Lussac, W. Henry, Gaultier de Claubry, de la Provostaye, A. Rose, Koene, Weltzien, Rebling, Müller haben jetzt nicht viel mehr als historisches Interesse. Die neuere Literatur dieses Gegenstandes beginnt mit den Arbeiten von R. Weber in den Jahren 1862 bis 1867; sie sind teils im Journ. f. prakt. Chem. (**85**, 423; **100**, 37), teils in Pogg. Ann. (**123**, 341; **127**, 543; **130**, 277), teils in Dingl. polyt. Journ. (**167**, 453) publiziert und in den Wagnerschen Jahresberichten für 1862, S. 208; 1864, S. 157; 1866, S. 114; 1867, S. 166 resumiert worden. Eine andere höchst wichtige Arbeit darüber verdanken wir Clemens Winkler (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussacschen Kondensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Freiberg 1867; kurzer Auszug daraus in Wagners Jahresber. 1867, S. 174). Dann kamen die Arbeiten von Rammelsberg (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 310; Wagners Jahresber. 1872, S. 250) und von Michaelis und Schumann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1075; Wagners Jahresber. 1875, S. 335).

Die eigenen Untersuchungen des Verfassers in diesem Gebiete umfassen die folgenden Veröffentlichungen. 1877: Berl. Ber. **10**, 1073 u. 1432,

1878: ebend. **11**, 434 u. 1229; Dingl. polyt. Journ. **228**, 70, 548 u. 553; 1879: ebend. **233**, 63; Berl. Ber. **12**, 357 u. 1058; 1881: ebend. **14**, 2188 u. 2196; 1882: ebend. **15**, 488 u. 495; 1884: Chem. Ind. 1884, S. 5; 1885: ebend. 1885, S. 2; Berl. Ber. **18**, 1376, 1384, 1391; 1888: ebend. **21**, 67, 3223; 1889: Zeitschr. f. angew. Chem. S. 265, 385; 1890: ebend. S. 195; 1899: ebend. S. 393.

Von den verschiedenen Stickstoffoxyden braucht uns das Stickoxydul, N_2O, an dieser Stelle nicht aufzuhalten. Es ist in Schwefelsäure sehr wenig löslich, weit weniger als in reinem Wasser; da es, wenn es einmal entstanden ist, nicht wieder zu NO oder höheren Stickoxyden oxydiert wird, so ist es für die Fabrikation der Schwefelsäure ganz und gar verloren; auch geht es mit Schwefelsäure keine chemische Verbindung ein.

Das Stickoxyd, NO, sollte nach Henry und Plisson bei längerer Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure von dieser unter Bildung von Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid (s. u.) absorbiert werden; aber schon Berzelius, Gay-Lussac und viele andere haben diese Angabe widerlegt, namentlich aber auch Winkler (a. a. O., S. 58). Daraus folgt, daß auch derjenige Teil der Oxyde des Stickstoffs von der Schwefelsäure des Absorptionsapparates nicht zurückgehalten wird und unabsorbiert entweicht, welcher bis zu Stickoxyd reduziert ist, und dies beweist wieder die Notwendigkeit eines Sauerstoffüberschusses in den austretenden Kammergasen, weil nur dadurch das Vorhandensein von erheblicheren Mengen von Stickoxyd in denselben unmöglich gemacht wird. Kleine Mengen von Stickoxyd können übrigens selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff der Oxydation entgehen und finden sich daher in den Kammeraustrittsgasen vor.

Die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure ist zwar nicht gleich Null, ist aber doch sehr gering. Nach den Versuchen des Verfassers (Berl. Ber. 1855, S. 1391) löst 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure 0,000593 g = 0,035 ccm NO; verdünnte Säure noch weniger. Diese Löslichkeit besitzt daher keine praktische Wichtigkeit.

Bei Gegenwart von Sauerstoff wird das Stickoxyd von Schwefelsäure absorbiert (Bussy, Winkler u. a.); aber alsdann handelt es sich gar nicht mehr um Stickoxyd, sondern um salpetrige Säure, und Winkler hat zuerst nachgewiesen, daß die Gegenwart der Schwefelsäure es gerade bedingt, daß nicht mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als zur Bildung von salpetriger Säure notwendig ist, welche sich dann mit der Schwefelsäure unter Wasserabspaltung zu Nitrosylschwefelsäure verbindet:



$$2\,SO_2(OH)_2 + N_2O_3 = 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O.$$

In verschiedenen der oben aufgeführten Aufsätze habe ich bestimmte Beweise für dieselbe Tatsache geliefert, nämlich, daß beim Durchleiten von Stickoxyd zugleich mit einem sehr großen Überschuß von freiem Sauerstoff durch konzentrierte Schwefelsäure nichts als Nitrosylschwefelsäure gebildet wird, d. h. daß 2 NO nur 1 O aufnehmen; aber außerhalb der Flüssigkeit, schon unmittelbar über derselben, tritt die Reaktion $2\,NO + O_2 = N_2O_4$ ein, und sowie

diese Verbindung mit Schwefelsäure zusammentrifft, gibt sie gleiche Moleküle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (s. u.).

Salpetrige Säure. Die wirkliche salpetrige Säure, HNO_2, ist im reinen Zustande nicht bekannt, nur in verdünnten Lösungen. Wenn man ihr Anhydrid, N_2O_3, in Wasser löst, so bildet sich etwas salpetrige Säure und bleibt im überschüssigen Wasser gelöst, aber ein großer Teil spaltet sich nach der Gleichung: $3\,NO_2H = 2\,NO + HNO_3 + H_2O$. Das Anhydrid, auch Stickstofftrioxyd genannt, N_2O_3, bildet eine dunkelblaue, unter 0° siedende Flüssigkeit. Beim Verdampfen zerfallen die Dämpfe größtenteils in NO und NO_2, mit mehr oder weniger N_2O_4, je nach der Temperatur; aber eine kleine Menge N_2O_3 besteht augenscheinlich auch im Dampfzustande. Es muß hier von näherem Eingehen auf die viel diskutierte Frage über die Existenz des N_2O_3 im Gaszustande abgesehen werden; nur die Literatur darüber sei angegeben: Luck (Berl. Ber. 1878, S. 1232 u. 1643); Witt (ebend. S. 2188); Ramsay u. Cundall (Journ. Chem. Soc. 47, 187, 672); Lunge (ebend. 47, 457; Zeitschr. f. anorgan. Chem. 7, 209); Dixon u. Peterkin (Proc. Chem. Soc., Mai 1899, p. 115).

Obwohl zweifellos der größte Teil der früher als Dampf von N_2O_3 angesehenen „salpetrigen Dämpfe" hauptsächlich ein Gemisch von Stickoxyd (NO) und Stickstoffperoxyd ist (wir bezeichnen dies der Einfachheit wegen als NO_2), mit sehr wenig wirklichem N_2O_3, so müssen wir die ebenso zweifellose Tatsache im Auge behalten, daß ein Gemisch gleicher Molekel von NO und NO_2 sich bei allen Reaktionen mit anderen chemischen Verbindungen genau so verhält, als ob es N_2O_3 wäre. Beim Einleiten in eine Alkalilösung entsteht quantitativ ein Nitrit: $2\,NaOH + NO + NO_2 = 2\,NaNO_2 + H_2O$. Bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure wird jenes Gemisch quantitativ in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt: $2\,H_2SO_4 + NO + NO_2 = 2\,SO_5NH + H_2O$. Wir haben daher das Recht, anzunehmen, daß ein Gemisch gleicher Moleküle von NO und NO_2 in chemischer Beziehung auf dasselbe wie gasförmiges N_2O_3 herauskommt, und ich werde in diesem Buche meine Erklärungen häufig dadurch vereinfachen, daß ich von jenem Gemisch als N_2O_3 spreche, obwohl es physikalisch nur ein Gemenge von NO und NO_2 ist. Dazu besteht um so mehr Berechtigung, als zweifellos eine gewisse Menge N_2O_3 auch im Gaszustande vorhanden ist und als nach dem Massenwirkungsgesetze sich dieses N_2O_3 immer wieder neu bilden muß, wenn es durch chemische Reaktionen entfernt worden ist.

Jene Ausdrucksweise ist ferner um so mehr berechtigt, als jeder Chemiker von der Destillation der Schwefelsäure oder der Sublimation des Salmiaks spricht, obwohl wir wissen, daß bei der Destillation die Schwefelsäure sich fast ganz in SO_3 und H_2O spaltet, welche sich bei der Kondensation wieder vereinigen (S. 143), und daß das Chlorammonium beim Verdampfen größtenteils in NH_3 und HCl zerfällt.

Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd, N_2O_3, löst sich in Schwefelsäure, um so leichter, je konzentrierter die letztere ist, aber auch,

wie wir sehen werden, wenn sie eine gewisse Menge Wasser enthält. Die hier eintretende Reaktion ist: $2\,H_2SO_4 + N_2O_3 = 2\,SO_5NH + H_2O$.

Rammelsberg (a. a. O.) behauptet, daß bei Anwendung eines Überschusses von Salpetrigsäureanhydrid auch Salpetersäure und Stickoxyd entständen: $H_2SO_4 + 2\,N_2O_3 = SO_5NH + HNO_3 + 2\,NO$; aber diese Reaktion tritt nur bei Gegenwart von Wasser ein, und die Bildung der Salpetersäure und des Stickoxyds muß als eine sekundäre Reaktion aufgefaßt werden, verursacht durch das wohlbekannte Verhalten der salpetrigen Säure bei Überschuß von Wasser. Wo genug Schwefelsäure und kein Überschuß von Wasser vorhanden ist, kommt Rammelsbergs Reaktion nicht ins Spiel.

Die durch die Wirkung der Salpetrigsäure auf Schwefelsäure gebildete Verbindung von der empirischen Formel SO_5NH ist schon längst im festen Zustande als „Kammerkristalle“ und in schwefelsaurer Lösung als „Nitrose“ bekannt gewesen; aber ihre wahre Zusammensetzung und Struktur sind erst später ermittelt worden.

Am leichtesten werden die Kammerkristalle rein dargestellt, wenn man Schwefeldioxyd in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure leitet, bis die Masse breiartig erstarrt ist, nicht aber bis zur völligen Zersetzung der Salpetersäure, und wenn man die Kristallmasse dann auf einer Tonplatte unter einer Glocke neben Vitriolöl trocknet. Sie bildet, auf diese Weise erhalten, oder auch, wie man sie in den Verbindungsröhren von Bleikammern und an anderen Stellen, wo es an Dampf fehlt, findet, vierseitige Säulen oder gerade rhombische Kristalle, erscheint aber bei Darstellung im kleinen meist als blätterige, federartige oder körnig-kristallinische Masse, welche farblos und durchscheinend ist. Ihr Schmelzpunkt wird von Weltzien auf 73°, von Gaultier de Claubry auf 120 bis 130° angegeben; jedenfalls zersetzen sie sich schon vor dem Schmelzen teilweise unter Ausgabe roter Dämpfe.

Über die Zusammensetzung der Bleikammerkristalle hat früher Unsicherheit darüber geherrscht, ob sie, um nach den älteren Formeln zu reden, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Untersalpetersäure oder mit salpetriger Säure seien. Noch R. Müller (Ann. Pharm. **122**, 1; Wagners Jahresb. 1862, S. 207) sprach sie für das erste an; R. Weber dagegen bewies 1862 und noch schärfer im folgenden Jahre, daß ihnen die Formel nach der zweiten Annahme zukommen müsse, indem er alle einzelnen Bestandteile nach unzweideutigen Methoden bestimmte. Seine Resultate waren:

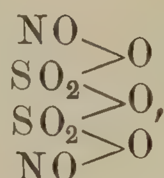
	Molekulargewicht	berechnet	gefunden	
$2\,SO_3$	160	62,99	63,90	64,00
N_2O_3	76	29,92	27,14	27,96
H_2O	18	7,09	9,50	10,50
$2\,SO_3, N_2O_3, H_2O$	254	100,00	100,54	102,46

Diese Formel ist auch von Michaelis und Schumann (a. a. O.) bestätigt worden, welche zugleich aus den Zersetzungsproducten mit Phosphorpentachlorid herleiteten, daß die Verbindung, nach Halbierung obiger Formel, als Nitrosulfonsäure, $SO_2{<}^{OH}_{NO_2}$, angesehen werden müsse, also als Schwefel-

säure, in der ein Hydroxyl durch die Nitrogruppe, oder als Salpetersäure, in der das Hydroxyl durch die Sulfongruppe ersetzt ist.

Diese Anschauungsweise läßt sich jedoch nicht ganz unverändert festhalten. Sowohl aus der Bildungsart wie aus der Zersetzung der Verbindung muß man unbedingt schließen, daß sie nicht die Nitrogruppe, NO_2, sondern die Nitrosogruppe, NO, enthält. Ihre Formel ist daher zu schreiben: $SO_2<^{OH}_{ONO}$, oder $SO_2(OH)(ONO)$, und man muß sie als „Nitrosylsulfat" oder noch genauer als „Nitrosylschwefelsäure" bezeichnen, nämlich als Schwefelsäure, in der eines der Wasserstoffatome durch die Nitrosogruppe, d. h. das Radikal der Salpetrigsäure, NO(OH), ersetzt ist, also ein gemischtes Halb-Anhydrid der Schwefelsäure und der salpetrigen Säure.

Es gibt auch eine schon oben erwähnte, wasserstofffreie Verbindung ähnlicher Art, das Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid von der Formel N_2O_4, $2SO_2$, rationell geschrieben:



jedoch entsteht diese z. B. nur aus flüssigem Schwefligsäureanhydrid und Untersalpetersäure in der Kälte unter Druck (Provostaye), oder aus Schwefelsäureanhydrid mit getrocknetem Stickoxyd (H. Rose), oder aus Schwefelsäureanhydrid und Untersalpetersäure beim Erhitzen (Weber), kann also in der Schwefelsäurefabrikation gar nicht in Frage kommen.

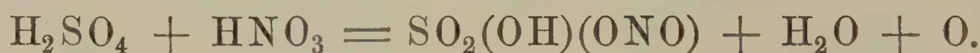
Ebenso wenig ist dies der Fall mit der von R. Weber (Pogg. Ann. **142**, 602; Wagners Jahresb. f. 1871, S. 219) durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in konzentrierteste Salpetersäure dargestellten Verbindung, welcher er die empirische Formel N_2O_5, $4SO_3$, $3H_2O$ gibt.

Nitrosylschwefelsäure bildet sich nicht nur in der oben erwähnten Weise, sondern auch auf vielfache andere Arten. Wir haben schon erwähnt, daß sie sich aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure bildet:



$$SO_2 + NO_3H = SO_2(OH)(ONO).$$

Sie entsteht auch, wenn ein Gemenge von starker Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt wird, unter Freiwerden von Sauerstoff (A. Rose und später Lunge, vergl. S. 179 u. 190):



$$H_2SO_4 + HNO_3 = SO_2(OH)(ONO) + H_2O + O.$$

Andererseits kann Schwefeldioxyd diese Verbindung auch mit niedrigeren Stickstoffoxyden bilden, wenn Wasser und Sauerstoff zugegen sind; bei N_2O_4 ist letzterer nicht erforderlich. Im vollkommen trockenen Zustande wirkt Schwefeldioxyd nicht auf die trockenen Stickstoffoxyde, aber in Gegenwart der geringsten Menge von Wasser entstehen Kammerkristalle, wenn SO_2 mit N_2O_4 oder aber mit NO oder N_2O_3 und zugleich mit Sauerstoff zusammentrifft. Winkler hat gezeigt, daß in einer Atmosphäre von feuchter Kohlensäure Stickstofftrioxyd mit Schwefeldioxyd keine Kammerkristalle bildet, während Stickstofftetroxyd dies tut,

und er unterscheidet N_2O_3 und N_2O_4 auf diesem Wege. Die Dämpfe von N_2N_3 geben mit überschüssigem SO_2 und H_2O bei Abwesenheit von Sauerstoff gar keine Kammerkristalle; sie entfärben sich unter Bildung von NO und Schwefelsäure. Sowie aber Sauerstoff oder Luft zugelassen wird, treten augenblicklich Kammerkristalle auf; ebenso, wenn N_2O_4 mit SO_2 in Gegenwart von Wasser zusammentrifft. Diese Beobachtungen Winklers sind oft bestätigt worden; aber natürlich ist das, was man damals als Dämpfe von N_2O_3 bezeichnete, ein Gemenge von $NO + NO_2$, welches sich chemisch wie N_2O_3 verhält.

Da von den früheren Beobachtern einige Punkte noch nicht vollkommen aufgeklärt worden waren, und ihre Ergebnisse teilweise im Widerspruch zueinander zu stehen scheinen, so stellte der Verfasser eine neue Untersuchung der gegenseitigen Wirkung von Schwefeldioxyd und Stickoxyd mit oder ohne Gegenwart von Wasser und Sauerstoff an (Berl. Ber. **14**, 2196), welche zu folgenden Ergebnissen führte:

1. Trockenes NO und SO_2 haben keinerlei Wirkung aufeinander, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50 oder 100^0, wenn Luft und Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen sind.

2. NO, SO_2 und Wasser wirken in der Art aufeinander, daß so viel NO gebildet wird, als dem ursprünglich vorhandenen SO_2 entspricht. Eine Reduktion bis zu elementarem Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Wenn NO und SO_2 in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (von 1,455 spez. Gew.) zusammentreffen, tritt keine Reduktion NO zu N_2O ein, selbst bei großem Überschuß von SO_2, gleichgiltig, ob man viele Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 60^0 digeriert. Selbst bei Anwendung von Schwefelsäure von 1,32 spez. Gew. konnte keine Reduktion von NO durch SO_2 beobachtet werden.

4. Wenn NO, SO_2 und O in Gegenwart von Wasser zusammentreffen, tritt eine unbedeutende, aber doch deutlich bemerkliche Bildung von N_2O ein. Wenn aber statt Wasser verdünnte Schwefelsäure von 1,32 spez. Gew. angewendet wird, kann man diese Reduktionswirkung nicht bemerken.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Theorie des Bleikammerprozesses wird später (Kapitel 9) besprochen werden.

Eine spätere Untersuchung des Verfassers (Berl. Ber. **18**, 1384) hat die obigen Resultate bestätigt. Es zeigte sich, daß im trockenen Zustande Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff fast oder ganz ausschließlich N_2O_4 gibt; wenn umgekehrt überschüssiges trockenes NO mit O zusammentrifft, so entsteht N_2O_3 neben N_2O_4. In Gegenwart von Wasser wird NO mit überschüssigem O vollständig in Salpetersäure umgewandelt. Wenn jedoch NO mit O in unmittelbarer Berührung mit starker Schwefelsäure zusammentrifft, so bildet sich weder N_2O_4 noch HNO_3, selbst beim größten Überschuß von Sauerstoff, und die Oxydation geht nur bis zum Stadium der salpetrigen Säure, die aber nicht frei, sondern als Nitrosylschwefelsäure entsteht, so daß die wirkliche Reaktion die folgende ist:



$$2\,H_2SO_4 + 2\,NO + O = 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O.$$

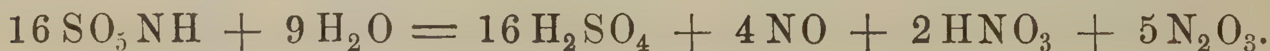
Sowie die Gase aus der unmittelbaren Berührung mit der Schwefelsäure entfernt sind, schon gleich über derselben, tritt dieselbe Reaktion wie bei trockenen Gasen ein:



$$2\,NO + O_2 = N_2O_4.$$

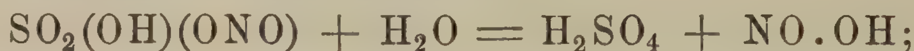
Eine sehr eingehende Untersuchung über die Wechselwirkung von salpetriger und schwefliger Säure ist von Raschig veröffentlicht worden (Lieb. Ann. **241**, 161). Er fand dabei eine Anzahl von neuen Verbindungen auf, stellte einige der Behauptungen von Frémy und Claus über die früher von ihnen beschriebenen Verbindungen richtig und entdeckte eine sehr bequeme und billige Methode zur Darstellung von Hydroxylamin. Aber da fast alle Versuche Raschigs in alkalischen Lösungen, und die wenigen mit sauren Lösungen gemachten beim Gefrierpunkt angestellt waren, also unter Verhältnissen, wie sie niemals in einer Bleikammer vorkommen, so hat es keinen Zweck, seine Resultate näher zu beschreiben. Unter den von Raschig gewählten Bedingungen bilden sich N_2O, NO, Amidosulfonsäure, Hydroxylamin und Ammoniak, aber nur in sehr kleinen Mengen; oberhalb der von ihm eingehaltenen niedrigen Temperatur ist die Bildung jener Substanzen vollkommen unsicher und jedenfalls zu unbedeutend, um weiter von uns in Betracht gezogen werden zu können.

Wirkung des Wassers auf Kammerkristalle. Diese sind sehr zerfließlich, und ziehen lebhaft Wasser aus der äußeren Luft an. In Berührung mit wenig Wasser lösen sie sich schnell unter Entwickelung von viel Wärme und von Stickoxyd auf. Beim Eintragen in eine größere Masse Wasser lösen sie sich ohne sichtbare Gasentwickelung auf; aber in der Tat wird noch Stickoxyd, wie auch Salpetersäure neben Salpetrigsäure gebildet. Dies hat zu verschiedenen Erklärungsversuchen geführt. Rammelsberg und Philipp haben behauptet, daß genau $^1/_4$ des Stickstoffs in NO, $^5/_8$ in Salpetrigsäure und $^1/_8$ in Salpetersäure übergehe:



$$16\,SO_5NH + 9\,H_2O = 16\,H_2SO_4 + 4\,NO + 2\,HNO_3 + 5\,N_2O_3.$$

Aber es ist ganz unnötig, eine so komplizierte und unwahrscheinliche Reaktion anzunehmen. Jede in dieser Beziehung beobachtete Tatsache läßt sich ganz einfach durch folgende Reaktion erklären:



$$SO_2(OH)(ONO) + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH;$$

d. h.: Nitrosylschwefelsäure nimmt die Elemente des Wassers auf und bildet damit Schwefelsäure und salpetrige Säure; die letztere, wie man längst weiß, ist in Gegenwart eines großen Wasserüberschusses unbeständig, und spaltet sich dabei in Salpetersäure und Stickoxyd:



$$3\,NO.OH = HNO_3 + 2\,NO + H_2O.$$

Bei Gegenwart von weniger Wasser bildet sich aus Kammerkristallen auch Salpetrigsäureanhydrid, welches in braunen Dämpfen entweicht und dabei größtenteils in NO und NO_2 zerfällt:



$$2\,SO_5NH + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Für fast alle Zwecke kann man Nitrosylschwefelsäure, oder ihre Auflösung in Schwefelsäure (Nitrose) als eine Lösung von Salpetrigsäure in Schwefelsäure ansehen.

Von großem Interesse ist das Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu Schwefelsäuren verschiedener Konzentration. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Kristalle leicht und unzersetzt, und diese Lösung hat sogar solche Beständigkeit, daß sie destilliert werden kann, ohne salpetrige Säure zu verlieren, während doch die isolierten Kristalle schon bei gelinder Erwärmung zersetzt werden; zur Hälfte destilliert, bleibt ein an salpetriger Säure reicherer Rückstand. Ich habe gezeigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 661 und 1890, S. 447), daß bei vierstündiger Destillation einer solchen Säure, wobei 40 Proz. der Schwefelsäure übergegangen waren, nur 5 Proz der Salpetrigsäure sich im Destillat, die anderen 95 Proz. im Rückstande vorfanden, und gar nichts davon zerstört worden war.

Man kann Lösungen von 1,9 Vol.-Gew. erhalten; sie entwickeln mit Wasser Stickoxyd, entzünden Phosphor bei 62°, oxydieren Schwefel beim Destillieren, auch viele Metalle unter Entwickelung von Stickoxyd; mit schwefelsaurem Ammoniak auf 160° erhitzt, entwickeln sie Stickgas. Diese Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé. wird auch bei anhaltendem Durchleiten von trockenem Schwefeldioxyd nur unvollständig zersetzt, und Zusatz von Wasser gibt alsdann noch durch Entwickelung von braunen Dämpfen die Anwesenheit von salpetriger Säure zu erkennen. Daher kommt auch die den Fabrikanten wohl bekannte Tatsache, daß eine mit salpetriger Säure verunreinigte konzentrierte Schwefelsäure durch schweflige Säure nur schwierig zu reinigen ist. In der Wärme zersetzt Schwefeldioxyd die Bleikammerkristalle unter Entwickelung von Stickoxydul (Frémy). Weitere Angaben über das Verhalten des Schwefeldioxyds zu der Lösung von Bleikammerkristallen in Schwefelsäure, der „Nitrose“, werden bei Betrachtung der Vorgänge im Gloverturm gemacht werden. Es ist bemerkenswert, und für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation von größter Wichtigkeit, daß selbst verdünntere Schwefelsäuren von 1,7 bis 1,55 die Kristalle in der Kälte unzersetzt lösen; die Zersetzung hebt erst an, wenn die Dichte der verdünnten Säure auf 1,55 bis 1,50, also unter die Dichte der gewöhnlichen Kammersäure gesunken ist (Weber).

Stickstoffperoxyd[1]) (Untersalpetersäure), sei es im Zustande

---

[1]) Ich verwende meist diesen Namen für die Verbindung, welche man früher und oft auch jetzt noch „Untersalpetersäure“ nannte und auch zuweilen „Stickstoffdioxyd“ oder „Stickstofftetroxyd“ nennt. Bekanntlich besteht sie beim Gaszustande aus einer Mischung von Molekülen von NO_2 und N_2O_4 in je nach der Temperatur wechselnden Verhältnissen. Bei niedriger Temperatur, auch im flüssigen Zustande, ist sie gleich N_2O_4; oberhalb 160° gleich NO_2. Ich ziehe den Namen „Peroxyd“ vor, weil man es in der Praxis bei der gasförmigen Substanz stets mit einem Gemenge von NO_2 und N_2O_4 zu tun hat. N_2O_4 muß als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Salpetersäure: $NO—O—NO_2$, angesehen werden; die Konstitution der Verbindung NO_2 ist unbekannt. Das Verhältnis der Moleküle von NO_2 und N_2O_4 bei verschiedenen Temperaturen ist folgendes:

26,7° C.	80	Proz.	N_2O_4	+ 20	Proz.	NO_2
39,8° „	71	„	„	+ 29	„	„
60,2° „	47	„	„	+ 53	„	„
80,6° „	23	„	„	+ 77	„	„
135° „	1	„	„	+ 99	„	„

von Flüssigkeit oder Gas, wirkt sehr stark auf Schwefelsäure ein. Fügt man nach Weber, Untersalpetersäure, welche durch gelindes Erwärmen von rauchender Salpetersäure bereitet, also jedenfalls noch salpetersäurehaltig war, zu Schwefelsäuren von verschiedener Konzentration, so zeigt sich folgendes: Englische Schwefelsäure und Säure von 1,7 nimmt solche auf, ohne sich zu färben. Säure von 1,55 wird gelb; die Untersalpetersäure ist also hier wahrscheinlich zum großen Teil als solche aufgelöst, wie von dem Salpetersäurehydrat, und es ist nicht eine Spaltung nach der Gleichung: $N_2O_4 + SO_4H_2 = NO_3H + SO_5NH$ eingetreten, während man dies bei den stärkeren Säuren annehmen muß. (Obigem widersprechen zum Teil meine Resultate, S. 189 f.) Säure von 1,49 färbt sich grünlichgelb; solche von 1,41 intensiv grün; solche von 1,31 dagegen färbt sich blau und entbindet Stickoxydgas, das bei gelindem Erwärmen unter heftigem Schäumen entweicht. Schwächere Säuren werden nur vorübergehend gefärbt. Demnach würde anzunehmen sein, daß Säuren von 1,8 bis 1,7 die Untersalpetersäure unter Erzeugung von Nitrosylschwefelsäure aufnehmen, etwas schwächere Säuren sie einfach auflösen und die stärker verdünnten sie unter Bildung von Stickoxyd, salpetriger Säure (und Salpetersäure) zersetzen. Die Einwirkung der schwefligen Säure auf diese Gemische ist je nach der Konzentration verschieden. Die Lösung der Kammerkristalle in englischer Schwefelsäure wird dadurch, wie oben erwähnt, selbst nach längerem Durchstreichen nur unvollkommen zersetzt; dagegen wird das gelbe Gemisch von 1,55 spez. Gew. und die gefärbten verdünnteren Säuren unter heftigem Schäumen mit Entbindung von Stickoxydgas zersetzt. Es wird sich später zeigen, wie alle diese Verhältnisse bei der Wiedergewinnung der Salpetergase in der Praxis mitspielen, wo es darauf ankommt, die Gase erst durch Schwefelsäure von 1,7 zu absorbieren und dann aus dieser Lösung wieder zu entbinden.

Nach Winkler ist jedoch das Verhalten der flüssigen Untersalpetersäure verschieden von dem, welches Weber beschreibt. Sie soll sich zwar mit Schwefelsäure bis zu 60° Bé. (1,71 spez. Gew.) herab mischen lassen, aber eine Lösung geben, welche von der Lösung der Bleikammerkristalle in Schwefelsäure ganz verschieden ist; die mit Untersalpetersäure gemengte Schwefelsäure sei nämlich gelbrot und stoße fortwährend rote Dämpfe aus. Beim Erhitzen brause sie auf und entwickele stürmisch gasförmige Untersalpetersäure; wenn das Gemenge mit 60grädiger Schwefelsäure bereitet war, so verflüchtige sich die N_2O_4 dabei vollständig weit unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure, so daß der mit Wasser verdünnte Rückstand Chamäleon nicht mehr entfärbt. Wenn man dagegen 66grädige Säure zur Auflösung genommen hat, so gibt die Flüssigkeit zwar auch beim Erhitzen den größten Teil ihrer Untersalpetersäure ab; das Zurückbleibende verhält sich aber wie eine Lösung von Bleikammerkristallen in Schwefelsäure und gibt beim Vermischen mit Wasser rote Dämpfe aus, welche sich dadurch als salpetrige Säure, und nicht als Untersalpetersäure, charakterisieren, daß sie mit feuchter schwefliger Säure keine Bleikammerkristalle bilden.

Zwischen den Angaben von Weber und denen von Winkler, namentlich über das Verhalten der Untersalpetersäure, bestehen einige wesentliche

Verschiedenheiten, welche ich durch weitere Untersuchungen aufgeklärt habe (s. u.).

Vermischt man konzentrierte Schwefelsäure mit ein wenig konzentrierter Salpetersäure und leitet in das Gemisch Schwefeldioxyd, so wird die Salpetersäure in der Kälte nur zu salpetriger Säure reduziert, welche mit der Schwefelsäure verbunden bleibt; diese Verbindung widersteht dann der ferneren Einwirkung der schwefligen Säure, wie die aus konzentrierter Schwefelsäure und Bleikammerkristallen bereitete Lösung. Dagegen werden verdünntere Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure, unter 1,7 spez. Gew., nach Maßgabe ihrer Verdünnung mehr oder weniger leicht von schwefliger Säure zersetzt.

Folgendes sind die Resultate einer längeren Untersuchung, welche ich in Dingl. polyt. Journ. **232**, 63, 155, 235 veröffentlicht habe (im Auszuge Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1058).

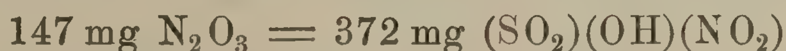
1. Die Untersalpetersäure kann als solche unter gewöhnlichen Umständen in Berührung mit überschüssiger Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Teile der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristalle) gibt, und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst, nach folgender Gleichung:



$$N_2O_4 = SO_2(OH)_2 = SO_2(OH)(ONO) + NO_3H.$$

2. Die Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristalle) löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf; jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche man als Sättigungskapazität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und welche um so höher liegt, je konzentrierter die Schwefelsäure ist. Diese Grenze ist z. B. für Säure von 1,84 Vol.-Gew. bei einem Gehalte von 55,34 mg N_2O_3 = 185 mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$ auf **1** ccm noch nicht erreicht.

3. Über diese Grenze hinaus macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich, welche natürlich bei stärkeren Schwefelsäuren erst bei einem höheren Gehalte an Nitrosylschwefelsäure eintritt; dies war z. B. der Fall bei Säure von 1,887 Vol.-Gew. (aus reiner Schwefelsäure von 1,84 bereitet), welche auf 1 ccm



$$147 \text{ mg } N_2O_3 = 372 \text{ mg } (SO_2)(OH)(NO_2)$$

enthielt, aber auch schon bei Säure von 1,706 Vol.-Gew., welche auf 1 ccm nur 56,7 mg N_2O_3 = 190 mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$ enthielt. Da auch solche Säuren bei längerem Kochen farblos werden, so scheint der Überschuß von Nitrosylschwefelsäure einigermaßen lose gebunden zu sein; die Temperatur des Wasserbades scheint ihn jedoch noch nicht zu affizieren.

4. Der von Winkler beobachtete Zustand, wo eine Mischung von 66grädiger Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte gelbrote Farbe zeigte, rote Dämpfe ausstieß und beim Erwärmen stürmische Entwickelung von Untersalpetersäure stattfand, wo man also noch unveränderte Untersalpetersäure annehmen muß, kann augenscheinlich erst stattfinden, wenn das Gemenge weit mehr Untersalpetersäure enthält als das stärkste oben erwähnte, oder je in der Schwefelsäurefabrikation vorkommende. Viele Versuche mit längerem Erwärmen

im Wasserbade beweisen die Abwesenheit von merklichen Mengen freier Untersalpetersäure in allen untersuchten Fällen. In verdünnteren Säuren ist diese noch weniger anzunehmen, und es ist daher unstatthaft, sie bei Analysen von Schwefelsäure aufzuführen.

5. Alle Nitrosen, d. i. Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristallen) in Schwefelsäure, gleichgiltig, ob diese daneben Salpetersäure enthalten oder nicht, nehmen beim Erwärmen weit unter ihrem Siedepunkte eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Diesen Farbenwechsel kann man beliebig oft wiederholen; er deutet kaum auf eine Lockerung der Verbindung hin, da ja diese auch bei viel höherer Temperatur große Beständigkeit zeigt, sondern läßt sich wohl eher mit der Intensitätserhöhung der Farbe von Eisenchlorid beim Erwärmen vergleichen.

6. Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkte der Schwefelsäure sehr groß, wenn die Konzentration der letzteren nicht unter 1,70 Vol.-Gew. fällt. Es geht zwar beim Kochen stets Stickstoff verloren, und zwar um so mehr, je weniger konzentriert die Säure ist; aber wenn man in der Art kocht, daß die entweichenden Dämpfe sich nicht kondensieren und zurückfließen können, so findet man selbst bei Säure von 1,65 Vol.-Gew. noch Nitrosylschwefelsäure im Rückstande. Wenn aber die Dämpfe kondensiert werden und zurückfließen, so tritt bei Säuren von 1,80 an und in steigendem Maße bei zunehmender Verdünnung, wo das Kondensat höchst verdünnte Säure oder selbst reines Wasser ist, ein bedeutender Verlust durch Denitrierung ein.

7. Bis zu einer Konzentration von 1,65 Vol.-Gew. herab ist die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu salpetriger Säure, d. h. die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure, so groß, daß die daneben vorhandene Salpetersäure, sei sie als solche zugesetzt oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure entstanden, unter Sauerstoffabgabe reduziert und zur Bildung von nitroser Schwefelsäure verwendet wird. Bei Säure von 1,71 Vol.-Gew. und stärkeren findet diese Umwandlung schon nach kurzem Kochen fast vollständig statt, bei 1,65 Vol.-Gew. nur noch unvollständig.

8. Unter 1,65 Vol.-Gew. ist die Nitrosylschwefelsäure schon so wenig beständig, daß z. B. aus Säure von 1,6 Vol.-Gew. etwas davon (allerdings nur wenige Prozent) beim Erwärmen im Wasserbade, und das Meiste, aber nicht alles, bei kurzem Kochen fortgeht. Bei Säure von 1,5 Vol.-Gew. tritt augenblicklich schon in der Kälte teilweise Zersetzung der zugesetzten salpetrigen Säure unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd ein, aber bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade bleiben doch noch erhebliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure unzersetzt, während ein anderer Teil in Salpetersäure übergegangen ist. Beim Kochen geht erstere völlig verloren. Infolge der sehr geringen Sättigungskapazität einer Schwefelsäure von 1,5 Vol.-Gew. für Nitrosylschwefelsäure ist neben dieser in der Kälte jedenfalls schon freie salpetrige Säure anwesend. Bei noch schwächeren Säuren tritt dies natürlich in erhöhtem Maße ein; es ist jedoch wahrscheinlich, daß selbst sehr verdünnte Schwefelsäure in der

Kälte ein wenig Nitrosylschwefelsäure enthalten kann, wenn reduzierende Einflüsse abwesend sind.

9. Die neben der Nitrosylschwefelsäure vorhandene Salpetersäure bleibt auch in verdünnten Säuren (von 1,5 Vol.-Gew. und darunter) selbst bei längerem Kochen noch großenteils in der Flüssigkeit zurück. Wenn also die Nitrosen aus dem Gay-Lussacschen Absorptionsturme der Schwefelsäurefabriken durch fehlerhaften Betrieb neben salpetriger Säure auch Salpetersäure enthalten, so ist an eine vollständige Denitrierung derselben durch heißes Wasser oder Dampf, wobei man wohl in der Praxis nie unter 48° Bé. = 1,5 Vol.-Gew. geht, nicht zu denken; diese ist nur durch reduzierende Agentien möglich, also im großen durch schweflige Säure im Gloverturm, im kleinen durch Quecksilber im Nitrometer. Man kann im letzteren recht deutlich sehen, wie viel schwieriger und langsamer auch hier die Denitrierung erfolgt, wenn Salpetersäure zugegen ist.

10. Die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure ist so stark, daß selbst bei sehr großer gleichzeitiger Zufuhr von Luft, also von Sauerstoff, während des Einleitens von salpetriger Säure, ebenso wie desjenigen von Stickoxyd in Schwefelsäure sich keine Oxydation zu N_2O_4 oder NO_3H wahrnehmen läßt.

11. Salpetrige Säure läßt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbieren, weil dabei eine teilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet.

12. Die violette Färbung, welche sich bei der Einwirkung reduzierender Agentien auf nitrose Säure zeigt, rührt von einer Auflösung von Stickoxyd in solcher Säure her und ist möglicherweise einer sehr unbeständigen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, welche zwischen NO und N_2O_3 steht, zuzuschreiben.

Obwohl meine Versuche mit aller Deutlichkeit erwiesen hatten (vergl. bes. Schluß 1 und 4), daß das Stickstoffperoxyd sich nicht als solches in der Schwefelsäure unter Bildung einer losen Verbindung auflöst, aus der man es durch Erwärmen wieder unverändert austreiben könnte, so ist doch diese (seither von Winkler selbst als irrtümlich erkannte) Angabe aus der chemischen Literatur nicht mehr verschwunden, und hat u. a. zu einer entschieden unrichtigen Erklärung des Verfahrens von Lasne und Benker zur Behandlung der Gay-Lussactürme Veranlassung gegeben. Ich habe daher diese Sache nochmals untersucht (Berl. Ber. **15**, 488) und gezeigt, daß Mischungen von Stickstoffperoxyd mit selbst nicht ganz konzentrierter Schwefelsäure, bis herunter zum spez. Gew. 1,65, sich quantitativ als gemischte Lösungen gleicher Moleküle von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure verhalten; daß beim anhaltenden Erhitzen im Wasserbade solche Lösungen in Säure von 1,75 nichts, solche in Säure von 1,65 sehr wenig von ihren Stickstoffverbindungen verlieren. Bei anhaltendem Sieden entweicht ein Teil der letzteren; aber eine große Menge Nitrosylschwefelsäure bleibt zurück, mehr als ursprünglich vorhanden war, indem ein Teil der Salpetersäure unter Sauerstoffverlust in solche übergeht. Die Idee einer „losen“ Verbindung zwischen N_2O_4 und Schwefelsäure muß daher ganz und gar aufgegeben werden, und daraus folgt auch die Unrichtigkeit der von manchen Praktikern gehegten Meinung, daß N_2O_4 weniger leicht als N_2O_3 von Schwefelsäure aufgenommen werde, weshalb viel von der ersteren im Gay-Lussacturm verloren gehe. Ich

habe diese Meinung auch direkt widerlegt, indem ich zeigte, daß Dämpfe von N_2O_4 äußerst leicht, schnell und vollständig von Schwefelsäure von 1,71 spez. Gew. absorbiert werden, wie sie im Gay-Lussacturme angewendet wird, und daß diese (farblose) Lösung weder durch längeres Erwärmen auf 100°, noch durch längeres Durchleiten eines Luftstromes irgendwie verändert wird.

Eine weitere, abschließende Untersuchung über das Verhalten des Stickstoffperoxyds zu Schwefelsäure ist von mir zusammen mit Weintraub angestellt worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 393). Hier folgt nur eine Zusammenstellung der dabei gewonnenen Schlüsse.

1. Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Stickstoffperoxyd ist umkehrbar, indem die sich bildende Salpetersäure eine gewisse Wirkung auf Nitrosylschwefelsäure hat, unter Bildung von Schwefelsäure und Stickstoffperoxyd:



$$H_2SO_4 + N_2O_4 \rightleftarrows SO_5NH + HNO_3.$$

In Gemischen von Schwefelsäure und Stickstoffperoxyd entsteht ein Gleichgewichtszustand, wobei alle vier Körper: Schwefelsäure, Stickstoffperoxyd, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure vorhanden sind.

2. In Berührung mit konzentrierter (95 proz.) Schwefelsäure geht fast alles Stickstoffperoxyd in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure über. Die Umkehrung tritt in merklichem Grade nur dann ein, wenn sehr wenig Schwefelsäure im Verhältnis zur Salpetersäure vorhanden ist.

3. Die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Stickstoffperoxyd nimmt mit der Zunahme ihres Wassergehaltes stark ab, so daß bei Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,65 die Wirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure die Oberhand bekommt; daher bleibt dann ein großer Teil des zugesetzten Stickstoffperoxyds als solches bestehen, obwohl die Menge der durch die Reaktion selbst gebildeten Salpetersäure nur klein ist.

4. In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation überwiegt die Menge der Schwefelsäure im konzentrierten Zustande so stark diejenige der Salpetersäure, daß man das Stickstoffperoxyd als so gut wie vollständig in SO_5NH und HNO_3 übergegangen betrachten kann. Dies gilt natürlich auch für den Fall, daß man für analytische Zwecke salpetrige Dämpfe in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Daher bleiben die früher gezogenen Schlüsse Nr. 1 und Nr. 4 (S. 189), obwohl nicht mathematisch genau, doch als praktisch richtig bestehen.

Die Spannung der salpetrigen Säure in Gegenwart von Schwefelsäuren verschiedener Stärke bei verschiedener Temperatur ist zuerst von Sorel untersucht worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 272). Seine Beobachtungen waren jedoch nicht zahlreich und noch dazu meist an Säuren und bei Temperaturen angestellt, welche in den Bleikammern nicht leicht vorkommen. Sie sind wohl vollständig überholt worden durch die von mir in derselben Zeitschr. 1891, S. 37 veröffentlichten Beobachtungen von Zaloziecki und Marchlewski, aus welchen folgende Tabellen berechnet worden sind, welche für vier verschiedene Säurekonzentrationen mit einem von 1 g pro Liter aufwärts variierenden Gehalte an N_2O_3 die bei verschiedenen Temperaturen durch einen Luftstrom in einer Stunde weggeführte Menge von N_2O_3 ebenfalls in Gramm pro Liter angeben.

1. Nitrose vom spez. Gew. 1,720 (ungefähr 78 Proz. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm bei einstündiger Behandlung bei:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	—	—	—	—	0,006
2	—	—	—	—	0,018
3	—	—	—	—	0,025
4	—	—	—	—	0,031
5	—	—	—	—	0,037
6	—	—	—	—	0,043
7	—	—	—	0,006	0,056
8	—	—	—	0,010	0,068
9	—	—	—	0,012	0,081
10	—	—	—	0,018	0,093
11	—	—	—	0,025	0,112
12	—	—	—	0,030	0,125
13	—	—	—	0,031	0,143
14	—	—	—	0,043	0,168
15	—	—	0,006	0,056	0,193
16	—	—	0,010	0,068	0,218
17	—	—	0,006	0,087	0,250
18	—	—	0,012	0,106	0,281
19	—	—	0,025	0,125	0,318
20	—	—	0,031	0,150	0,356
21	—	—	0,043	0,175	0,400
22	—	—	0,062	0,200	0,450
23	—	0,006	0,081	0,237	0,500
24	0,006	0,018	0,100	0,275	0,550
25	0,012	0,031	0,125	0,312	0,600
26	0,018	0,043	0,150	0,356	0,662
27	0,031	0,062	0,181	0,400	0,725
28	0,043	0,081	0,212	0,450	0,800
29	0,062	0,100	0,256	0,500	0,850
30	0,081	0,125	0,293	0,550	0,956
31	0,093	0,162	0,337	0,612	1,043
32	0,112	0,200	0,387	0,641	1,125
33	0,125	0,237	0,391	0,743	1,206
34	0,143	0,275	0,475	0,806	1,287
35	0,156	0,312	0,525	0,868	1,375
36	0,175	0,350	0,575	0,931	1,456
37	0,193	0,381	0,618	1,000	1,543
38	0,206	0,418	0,662	1,062	1,625
39	0,237	0,456	0,718	1,125	1,712

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
40	0,268	0,500	0,775	1,193	1,800
41	0,293	0,543	0,831	1,256	1,890
42	0,325	0,587	0,887	1,331	1,975
43	0,350	0,631	0,937	1,400	2,062
44	0,376	0,675	0,993	1,468	2,150
45	0,406	0,712	1,050	1,537	2,237
46	0,437	0,756	1,106	1,606	2,325
47	0,462	0,800	1,162	1,675	2,392
48	0,493	0,837	1,218	1,743	2,500
49	0,518	0,881	1,268	1,806	2,587
50	0,550	0,931	1,325	1,875	2,675

2. Nitrose vom spez. Gew. 1,686 (ungefähr 76 Proz. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
8	—	—	—	—	0,025
9	—	—	—	—	0,036
10	—	—	—	0,012	0,050
11	—	—	—	0,018	0,062
12	—	—	—	0,025	0,086
13	—	—	0,010	0,050	0,125
14	—	—	0,012	0,075	0,162
15	—	—	0,025	0,100	0,225
16	—	—	0,050	0,150	0,286
17	—	0,010	0,062	0,200	0,350
18	—	0,012	0,100	0,262	0,436
19	—	0,025	0,150	0,350	0,525
20	—	0,050	0,186	0,425	0,625
21	—	0,075	0,250	0,525	0,750
22	—	0,112	0,300	0,650	0,975
23	—	0,136	0,350	0,775	1,200
24	—	0,175	0,400	0,900	1,436
25	0,010	0,200	0,462	1,025	1,662
26	0,012	0,236	0,512	1,175	1,900
27	0,025	0,262	0,562	1,300	2,125
28	0,036	0,300	0,612	1,436	2,350

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
29	0,050	0,336	0,675	1,575	2,600
30	0,062	0,362	0,750	1,700	2,812
31	0,100	0,412	0,850	1,812	3,086
32	0,136	0,462	0,950	1,975	3,350
33	0,186	0,512	1,050	2,100	3,625
34	0,225	0,575	1,150	2,236	3,900
35	0,275	0,625	1,250	2,362	4,175
36	0,312	0,675	1,336	2,500	4,450
37	0,350	0,725	1,436	2,625	4,736
38	0,400	0,525	1,536	2,762	5,000
39	0,436	0,836	1,636	2,900	5,275
40	0,486	0,886	1,736	3,025	5,550
41	0,550	0,950	1,850	3,150	5,850
42	0,612	1,050	1,986	3,275	6,125
43	0,686	1,125	2,112	3,412	6,400
44	0,750	1,212	2,250	3,525	6,700
45	0,825	1,300	2,325	3,736	6,975
46	0,886	1,386	2,500	3,825	7,250
47	0,962	1,475	2,636	3,962	7,536
48	1,025	1,512	2,762	4,100	7,825
49	1,100	1,650	2,886	4,236	8,100

3. Nitrose vom spez. Gew. 1,633 (ungefähr 71½ Proz. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	0,012	0,025	0,036	0,100	0,150
2	0,050	0,075	0,086	0,225	0,300
3	0,100	0,150	0,186	0,350	0,436
4	0,162	0,212	0,300	0,536	0,612
5	0,212	0,300	0,436	0,736	0,825
6	0,300	0,425	0,636	1,000	1,112
7	0,400	0,562	0,836	1,275	1,425
8	0,500	0,712	1,036	1,550	1,750
9	0,600	0,835	1,236	1,812	2,062
10	0,700	0,936	1,436	2,086	2,375
11	0,800	1,125	1,636	2,350	2,712

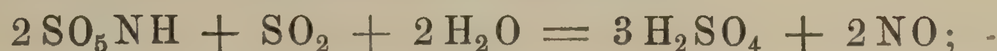
Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
12	0,871	1,262	1,825	2,636	3,075
13	0,986	1,400	2,036	2,900	3,436
14	1,086	1,536	2,225	3,175	3,800
15	1,186	1,675	2,412	3,450	4,162
16	1,275	1,800	2,612	3,725	4,512
17	1,375	1,936	2,786	4,000	4,886
18	1,475	2,036	2,975	4,262	5,236
19	1,562	2,250	3,186	4,550	5,600
20	1,662	2,412	3,400	4,850	5,986
21	1,812	2,612	3,650	5,162	6,400
22	1,975	2,812	3,912	5,512	6,862
23	2,186	3,062	4,250	5,912	7,425
24	2,436	3,336	4,612	6,350	8,036
25	2,700	3,636	5,000	6,800	8,662
26	3,000	3,950	5,412	7,300	9,362
27	3,312	4,300	5,850	7,812	10,150
28	3,662	4,636	6,325	8,400	11,000
29	4,025	5,012	6,812	9,025	11,986
30	4,412	5,412	7,350	9,675	13,125
31	4,800	5,836	7,950	10,386	14,500
32	5,236	6,325	8,575	11,175	16,362

4. Nitrose vom spez. Gew. 1,60 (ungefähr 69 Proz. H_2SO_4).
Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde
bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	0,050	0,086	0,175	0,336	0,412
2	0,100	0,236	0,436	0,725	0,912
3	0,325	0,525	0,775	1,150	1,500
4	0,562	0,836	1,250	1,910	2,100
5	0,812	1,150	1,500	2,120	2,700
6	1,050	1,450	1,900	2,500	3,350
7	1,286	1,800	2,350	3,100	4,112
8	1,512	2,150	2,800	3,725	4,900
9	1,750	2,425	3,250	4,336	5,686
10	1,975	2,812	3,712	4,900	6,475
11	2,250	3,162	4,436	5,625	7,300

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
12	2,512	3,536	4,675	6,325	8,125
13	2,786	3,936	5,150	7,012	8,962
14	3,065	4,250	5,650	7,700	9,750
15	3,360	4,612	6,125	8,400	10,625
16	3,600	4,975	6,612	9,125	11,462
17	3,862	5,350	7,100	9,525	12,250
18	4,150	5,712	7,600	10,462	13,136
19	4,425	6,075	8,086	11,350	13,975
20	4,700	6,425	8,562	11,850	14,800

Das Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu reduzierenden Stoffen ist von größter Bedeutung, sowohl für den Kammerprozeß im allgemeinen, als auch für die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen. Der wichtigste der in Betracht kommenden Stoffe ist die schweflige Säure, deren Wirkung durch folgende Gleichung verdeutlicht wird:



$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO;$$

d. h. sie bildet mit der Nitrosylschwefelsäure Schwefelsäure und Stickoxyd. Dies ist die Hauptwirkung des Gloverturmes, wie wir später sehen werden, und sie muß auch in den Kammern selbst, vor allem in deren erstem Teile, vor sich gehen.

Sorel (a. a. O.) hat gezeigt, daß bei Einwirkung eines Gemisches von SO_2 und O auf nitrose Schwefelsäure und NO entweder eine Reduktion der Salpetrigsäure zu NO, oder eine Oxydation von NO zu N_2O_3 (in Form von SO_5NH) eintreten kann, je nach Abänderungen in den folgenden Bedingungen: Temperatur, Verdünnung der Säure, Verhältnis zwischen SO_2 und O, Prozentgehalt an NO. Die äußersten Fälle sind schon längst gut bekannt; eine Reduktion tritt ein bei hohen Temperaturen, Mangel an Sauerstoff und Überschuß von Wasser; eine Oxydation bei Überschuß an Sauerstoff, konzentrierter Säure und niedrigen Temperaturen. Für die dazwischen liegenden Fälle hat Sorel einige besondere Versuche angestellt, aus denen sich ergab, daß bei identischen Mischungen eine Steigerung der Temperatur von 70 auf 80° genügte, um die Oxydation in Reduktion zu verwandeln. Bei gleichen Temperaturen trat eine Reduktion ein, wenn das Gasgemenge 31 Proz. SO_2, 10 Proz. O, 59 Proz. N enthielt, aber eine Oxydation mit 21 Proz. SO_2, 12,1 Proz. O, 66,9 Proz. N u. s. w. Die Reaktion von SO_2 auf nitrose Schwefelsäure ist durchaus nicht so einfach, als man früher annahm. Wenn die Säure die Konzentration 1,630 übersteigt, so reduziert das SO_2 das N_2O_3 nicht zu NO, sondern bildet mit N_2O_3 und Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, solange Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist und die Atmosphäre mehr N_2O_3 enthält, als der Tension der betreffenden Säure bei der speziellen Temperatur entspricht (vergl. oben).

Anderenfalls tritt eine Reduktion zu NO ein. Säuren unter 1,600 spez. Gew. können unter gleichen Bedingungen noch N_2O_3 fixieren, aber nur bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen; bei höheren Temperaturen tritt selbst bei Überschuß an O und N_2O_3 eine Reduktion ein.

Ein anderes reduzierendes Agens, dessen Wirkung früher übersehen worden ist, ist der Kohlenstoff, in Form des zur Füllung des Gay-Lussacturmes verwendeten Koks. Ich habe gezeigt (Chem. Ind. 1885, S. 2), daß Koks eine sehr stark reduzierende Wirkung auf in der Schwefelsäure gelöste Salpetersäure ausübt, was zum großen Teile die Tatsache erklärt, daß die „Nitrose" von den Gay-Lussactürmen nie, außer unter ganz exceptionellen Umständen, Salpetersäure zeigt, selbst wenn in den Austrittsgasen N_2O_4 in erheblichen Mengen vorgekommen war. Aber die Reduktion geht noch weiter; sogar die N_2O_3 (als Nitrosylschwefelsäure) kann durch den Koks zu niedrigeren Stickstoffoxyden reduziert werden und auf diesem Wege verloren gehen. Dies ist in meinem Laboratorium bestimmt nachgewiesen worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 195), und da diese Sache von Wichtigkeit ist, so mögen hier die Ergebnisse tabellarisch angeführt werden:

Material	Temperatur Grad	Zeit (Stunden)	Ursprünglicher Gehalt in Gramm N_2O_3 im Liter	Abnahme	
				in Gramm N_2O_3 im Liter	in Proz. des N_2O_3-Gehaltes
1. Nitrose vom spezifischen Gewicht 1,8375					
Gaskoks, Stücke	15	24	18,93	0,330	1,71
" "	14	2	18,92	0,539	2,86
" "	70	2	19,30	0,742	3,84
Schmelzkoks, Stücke . . .	15	24	19,30	0,285	1,48
" " . . .	40	2	18,92	0,362	1,91
" " . . .	70	2	19,30	0,452	2,34
Gaskoks, Pulver	15	24	19,30	0,790	4,09
" "	40	2	18,92	0,858	4,54
" "	70	2	16,22	0,903	5,57
" "	100	2	16,22	4,611	28,43
Schmelzkoks, Pulver . . .	15	24	19,30	0,379	1,96
" " . . .	40	2	18,92	0,451	2,38
" " . . .	70	2	16,22	0,527	3,25
" " . . .	100	2	16,22	2,770	17,08
2. Nitrose vom spezifischen Gewicht 1,725					
Gaskoks, Pulver	15	24	19,50	0,386	1,98
" "	40	2	19,50	0,574	2,94
" "	70	2	19,50	0,891	4,57
" "	100	2	19,50	3,410	17,49

Wir können hieraus folgende Schlüsse ziehen. Koks wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur reduzierend, d. h. zerstörend auf Nitrose ein, wobei Kohlensäure und Stickoxyd, möglicherweise auch andere Gase entstehen. Diese Wirkung steigert sich sowohl mit der Temperatur, als auch mit der Vergrößerung der Berührungsfläche und ist, wie zu erwarten, bei dem weicheren Gas-

koks stärker als bei dem harten Schmelzkoks. Bei 40°, also einer im Gay-Lussacturm wenigstens im Sommer leicht vorkommenden Temperatur, kann sich der Gehalt der Nitrose an N_2O_3 bei zweistündiger Berührung mit Koks schon um 2,4 bis 4,5 Proz. reduzieren. Eine sehr starke Wirkung (bis 28 Proz. Reduktion) tritt allerdings erst bei Temperaturen über 70° ein, wie sie im Gay-Lussacturm wohl nie, aber doch im oberen Teile des Gloverturms vorkommen können. Die Einwirkung ist stärker bei Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in ganz konzentrierter, als bei solchen in mäßig konzentrierter Schwefelsäure.

Man sollte demnach im Gloverturm jedenfalls, besser auch im Gay-Lussacturm, keine Koksfüllung anwenden (vergl. 6. Kapitel).

Analyse der Schwefelsäure.

Qualitativ wird die Schwefelsäure immer am sichersten dadurch erkannt, daß sie, sowohl im freien Zustande als in den Lösungen ihrer Salze, selbst bei sehr großer Verdünnung mit Chlorbaryum einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat gibt, welcher sich bei irgend größeren Quantitäten bald als schweres Pulver zu Boden setzt, aber bei außerordentlich großer Verdünnung der Flüssigkeit manchmal erst nach einiger Zeit als Trübung derselben auftritt. Das Baryumsulfat ist so gut wie unlöslich in Wasser, Salzlösungen und freien verdünnten Säuren; in konzentrierten Säuren ist es einigermaßen löslich, namentlich beim Erhitzen, auch in konzentrierter Schwefelsäure selbst und in Lösungen von Eisenchlorid. Andererseits kann bei großer Konzentration einer schwefelsäurefreien Flüssigkeit, wenn sie viel Salzsäure und namentlich Salpetersäure enthält, durch Zusatz von Chlorbaryum ein Niederschlag von Chlorbaryum selbst oder von Baryumnitrat entstehen, welcher sich jedoch von Baryumsulfat schon durch sein kristallinisches Aussehen und noch mehr dadurch unterscheidet, daß er beim Verdünnen der Flüssigkeit sofort verschwindet; vom Baryumseleniat ist der Niederschlag von Baryumsulfat durch die Löslichkeit des ersteren in konzentrierter Salzsäure beim Kochen und sein Verhalten vor dem Lötrohre zu unterscheiden. Diese Reaktion weist die Schwefelsäure sowohl im freien Zustande als in ihren löslichen Salzen nach. Um Schwefelsäure im *freien* Zustande neben sauer reagierenden Sulfaten zu erkennen, kann man entweder den Umstand benutzen, daß die freie Säure in Weingeist löslich, die Sulfate jedoch darin sämtlich unlöslich sind, und somit in dem weingeistigen Auszuge der Substanz die Reaktion mit Chlorbaryum vornehmen, oder man benutzt die verkohlenden Eigenschaften der konzentrierten Schwefelsäure, indem man die Lösung mit sehr wenig Rohrzucker in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade eindampft und beobachtet, ob eine Schwärzung des Zuckers stattfindet. Jedoch tritt diese Reaktion auch bei solchen Salzen der Schwefelsäure ein, welche sehr schwache Basen (Aluminium, Eisen als Ferricum u. s. w.) enthalten; auch von Salzsäure oder Salpetersäure kann man dadurch Schwefelsäure nicht mit Sicherheit unterscheiden, wohl aber von Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure u. s. w., in denen man auf diese Weise den geringsten Schwefelsäuregehalt nachweisen kann. Am besten reagiert man auf freie

Schwefelsäure (wie überhaupt auf freie starke Säuren) mit gewissen Azofarbstoffen, z. B. Methylorange u. s. w.; diese werden durch Metallsalze nicht verändert, wohl aber sofort durch die geringste Menge freier starker Säuren.

In unlöslichen Sulfaten erkennt man die Schwefelsäure nach ihrer Aufschließung durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien, oder durch Kochen mit konzentrierten Lösungen derselben, und darauf folgendes Filtrieren der gebildeten Alkalisulfatlösung von den unlöslichen Karbonaten. Oder mit dem Lötrohre auf Kohle durch Bildung von Schwefelnatrium, nach bekannten Methoden.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure findet für technische Zwecke wohl ausnahmslos durch maßanalytische Methoden oder durch das Aräometer statt. In beiden Fällen werden natürlich Verunreinigungen mit anderen Substanzen störend wirken, können aber für technische Zwecke fast immer vernachlässigt werden. Die aräometrische Bestimmung der Schwefelsäure ist oben (S. 150 ff.) ausführlich besprochen worden, und soll hier nur noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, daß man bei Anwendung des Aräometers die Temperatur durchaus nicht vernachlässigen darf.

Die volumetrische Bestimmung der freien Schwefelsäure geschieht gewöhnlich durch eine Normallösung von Kali, Natron oder Ammoniak. Je nach der gewünschten Schärfe der Bestimmung nimmt man eine eigentliche Normallösung (d. h. eine solche, welche im Liter ein Äquivalent in Gramm ausgedrückt enthält), oder eine halbe oder Fünftel-Normallösung u. s. w.

Als Indikator kann man bei künstlicher Beleuchtung Lackmustinktur nicht gut verwenden; das Rot erscheint fast wasserhell, das Blau dunkelviolett, aber der Übergang aus dem Weinroten in das Purpurne u. s. w. ist nicht mit Sicherheit zu sehen. Man kann sich durch monochromatisches Licht helfen; wenn man die Beleuchtungsflamme mit Kochsalz gelb färbt, so erscheint das Rot wasserhell, das Blau tiefschwarz und der Übergang ist noch schärfer als bei Tageslicht wahrzunehmen. Lackmus hat den großen Nachteil, daß es auch gegenüber allen schwachen Säuren empfindlich ist und durch Schwefelwasserstoff zerstört wird. Wenn man daher kohlensaure Salze titrieren will, so muß man dies bei der Siedhitze tun und das Sieden längere Zeit fortsetzen. Bei Gegenwart von Sulfiden muß man einen Überschuß von Säure zusetzen, allen H_2S durch längeres Sieden austreiben, erst dann die Lackmuslösung zusetzen und den Versuch durch Rücktitrieren beendigen. Dies macht die Anwendung des Lackmus in der Alkalimetrie sehr unbequem; ja es wird durch die Notwendigkeit des anhaltenden Siedens ein wirklicher Irrtum eingeführt, wenn man dies in Glasgefäßen tut, welche dabei stets etwas Alkali abgeben. In der Acidimetrie ist dieser Übelstand weniger fühlbar; aber nur dann, wenn das Normalalkali vollkommen frei von Kohlensäure gehalten wird, was in der täglichen Praxis einer Sodafabrik nicht leicht ist.

Phenolphtalein wird häufig dem Lackmus vorgezogen. Es ist einer der empfindlichsten Indikatoren und der Übergang der farblosen sauren Lösung zu deutlichem Rot durch die kleinste Spur von freiem Alkali wird selbst bei künstlicher Beleuchtung leicht wahrgenommen. Aber dieser schöne Indikator hat zwei Schattenseiten. Erstens ist er nur zu empfindlich selbst gegenüber den

schwächsten Säuren, z. B. der Kohlensäure, und zweitens ist er bei Gegenwart von Ammoniak nicht zu gebrauchen. Der erste Umstand bedingt genau dieselben Schwierigkeiten wie bei Lackmus; man muß beim Titrieren mit gewöhnlicher, also etwas karbonathaltiger Alkalilauge eine halbe Stunde oder noch länger kochen, bis die Operation beendigt ist. Während also Phenolphtalein für Titration der schwachen Säuren der beste aller Indikatoren ist, so steht es weit hinter dem Methylorange zurück, sowohl für die Titrierung starker Säuren, wie auch für diejenige der Alkalien, wenn diese ganz oder teilweise als Karbonate vorhanden sind.

Der eben genannte Indikator, das Methylorange[1]), wird heutzutage in Schwefelsäure- und Sodafabriken fast allgemein in Anwendung. Es ist die Dimethylanilinazobenzolsulfosäure, oder deren Natronsalz,



$$(SO_3Na)C_6H_4—N_2—C_6H_4N(CH_3)_2,$$

und wird in verdünnter Lösung (1 : 200 oder noch verdünnter) angewendet. Am besten bewahrt man die Lösung in einer Flasche auf, durch deren Kork ein unten fein ausgezogenes Glasrohr geht, welches als Pipette zur Abgabe von einem oder mehr Tropfen dient. Die Farbe des Methylorange ist orange in neutralen oder alkalischen Lösungen, aber nur schwach gelb bei großer Verdünnung, und man soll nicht mehr davon der zu titrierenden Lösung zusetzen, als hinreicht, um sie eben merklich gelblich zu färben. In diesem Falle verursacht der kleinste Überschuß einer starken Säure einen scharfen Übergang nach Rot. Aber wenn man zu viel von der Indikatorlösung zugesetzt hat, so daß die Farbe der Lösung orange ist, so ist der Übergang nach Rot (in diesem Falle Purpurrot) nur ein allmählicher, und daher unbrauchbar. Man muß daher bei Methylorange die bestimmte Regel beobachten, immer so wenig als möglich davon anzuwenden; auch soll man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten. Dies wird ermöglicht durch den Umstand, daß Methylorange von den schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure u. s. w. nicht verändert wird; und zwar ist dies eine seiner wertvollsten Eigenschaften, da die Mühe und der Zeitverlust des längeren Kochens der Flüssigkeiten, sowie auch der hierbei durch die Verwendung von Glasgefäßen verursachte Irrtum fortfallen. Sowohl Na_2CO_3 als $NaHCO_3$ kann man damit direkt in der Kälte austitrieren, genau wie $NaOH$, wobei sämtliches Natron angezeigt wird. Schweflige Säure verhält sich in der schon S. 133 erwähnten Weise, d. h. die Verbindung Na_2SO_3 ist gegen Methylorange alkalisch, $NaHSO_3$ aber neutral. Oxalsäure und die anderen starken organischen Säuren stellen sich zwischen Schwefligsäure und die starken Mineralsäuren; man kann damit keine scharfen Resultate erhalten, und daher kann man Oxalsäure bei Anwendung von Methyl-

[1]) Dieser von mir für diesen Indikator, den ich zuerst für die Volumetrie vorgeschlagen habe, eingeführte Name hat die früheren Namen: Poirriers Orange III oder Helianthin wohl so gut wie vollständig verdrängt. Jedenfalls ist es ganz unbegründet, etwa die freie Säure als „Helianthin" und deren Natriumsalz als „Methylorange" zu bezeichnen; beide Worte bedeuten sowohl die freie Farbsäure, wie deren Natronsalz.

orange nicht als Normalsäure verwenden. Andererseits verhält sich Ammoniak, welches man bekanntlich nicht mit Phenolphtalein titrieren kann, gegenüber Methylorange ebenso normal wie Kali und Natron. Die normalen Sulfate und Eisenoxyde, Tonerde u. s. w., welche mit Lackmus sauer reagieren, sind gegen Methylorange neutral, so daß man mit letzterem Indikator die zugleich vorhandene freie Säure titrieren kann.

Methylorange wird durch salpetrige Säure zerstört; bei größerem Gehalte daran kann man also Schwefelsäure nicht direkt damit titrieren. Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels, auch Kammersäure, enthält kaum jemals so viel salpetrige Säure, daß diese störend einwirken könnte. Aber selbst bei Gegenwart von ganz bedeutenden Mengen von salpetriger Säure, wie z. B. in der „Nitrose“ oder in rauchender Salpetersäure, kann man (wie ich zuerst aus einer Mitteilung von Herrn Dr. Lang in Griesheim erfahren und selbst bestätigt habe) vollkommen gut mit Methylorange arbeiten, wenn man den Indikator erst kurz vor vollständiger Sättigung zusetzt und dann schnell austitriert; oder wenn man zuerst mit dem Alkali übersättigt, dann Methylorange zusetzt und zurücktitriert.

Die salpetrige Säure wirkt auf Methylorange wie eine starke Mineralsäure ein, und wird also vollständig gesättigt, ehe der Farbenumschlag aus Rot in Hellgelb eintritt, wenn man nicht Zeit zur Zerstörung des Farbstoffes läßt.

Freie Schwefelsäure (einschließlich der neben Sulfaten vorkommenden) wird bestimmt, indem man einen Tropfen Methylorangelösung zusetzt, welche eine nelkenrote Farbe hervorruft, und dann Normalnatron zusetzt, bis die Farbe in Hellgelb umgeschlagen ist. Am besten kontrolliert man dies, indem man durch Zusatz eines Tropfens Normalsäure auf Rot zurückgeht.

Der Titer der Normalalkalilösung selbst wird am besten mit einer Normalsäure gestellt (Schwefelsäure oder Salzsäure), und diese selbst ihrerseits wird wiederum am bequemsten durch schwach geglühtes, chemisch reines Natriumkarbonat geprüft, das man sich unschwer verschaffen oder selbst bereiten kann, z. B. durch Auswaschen und Glühen von Natriumbikarbonat, das übrigens häufig schon chemisch rein in den Apotheken u. s. w. vorkommt. Starkes Glühen ist allerdings zu vermeiden, da sich dann ein wenig Natriumoxyd bilden kann; doch ist der dadurch allenfalls entstehende Fehler meist sehr klein, wenn nicht übertrieben stark und lange geglüht worden ist. Ganz sicher geht man, wenn man im Luftbade eine Stunde lang auf etwa 300^0 erhitzt. Wenn eine als chemisch rein gekaufte Soda sich ohne allen Rückstand löst, und durch die gewöhnlichen Reagentien kein Chlor und keine Schwefelsäure, oder nur unwägbare Spuren davon, erkennen läßt, so kann man sie nach mäßigem Glühen sofort zur Titerstellung der Normalsäure benutzen. Bei Anwendung von Methylorange als Indikator kann man allenfalls diesen Umweg ersparen und die reine Soda selbst als Normallösung, nämlich 53 g im Liter, für genauere Bestimmungen in größerer Verdünnung anwenden. Letzteres empfiehlt sich namentlich auch deshalb, weil bei eigentlicher Normal-Natriumkarbonatlösung gern Ausblühungen an den Bürettenspitzen u. dergl. vorkommen, was schon bei $^1/_2$-Normallösung kaum, bei $^1/_5$-Normallösung gar nicht (außer nach langem Stehen) eintritt.

Obwohl dies für die Alkalimetrie wichtiger als für die Acidimetrie ist, wollen wir doch hier auch die Normalsäure abhandeln. Als solche brauchen sehr viele Fabrikschemiker Schwefelsäure. Wir aber ziehen Salzsäure vor, sowohl weil man diese auch zur Titrierung von alkalischen Erden benutzen kann, als auch vor allem, weil man dabei den Titer auf zwei ganz verschiedenen Wegen bestimmen kann, volumetrisch mit reinem Natriumkarbonat und gewichtsanalytisch mit Silbernitrat, eine weitaus genauere Methode als die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Die von Mohr so warm empfohlene und daher von vielen Chemikern angewendete Oxalsäure hat große Nachteile. Es ist äußerst schwierig, sie in vollkommen reinem und trockenem Zustande herzustellen, ohne etwas von dem Kristallwasser zu verlieren; sie ist in schwächeren Lösungen nicht haltbar, und sie gestattet nicht die Anwendung von Methylorange.

Da man in einem Laboratorium doch sehr häufig die Kontrolle von Normalsäuren vorzunehmen hat, so empfiehlt man zuweilen, auch wenn man nicht eine solche Lösung ohnehin als Normalalkali zur Titrierung mit Methylorange gebraucht, gleich 26,5 g geglühten reinen Natriumkarbonats abzuwägen, zu einem Liter Flüssigkeit aufzulösen, diese Lösung in einer Flasche mit Glasstopfen aufzubewahren und von der Flüssigkeit für jede Titrierung, je nach Bedarf, 10, 20 oder 50 ccm mit einer Pipette zu entnehmen, nachdem man die Flasche vorher geschüttelt hat, um etwa nach den oberen Wänden abgedunstetes Wasser wieder aufzunehmen. Ich kann dies nicht empfehlen. Für wirklich genaue Bestimmungen muß man unbedingt jede Portion Natriumkarbonat gleich nach dem Glühen und Erkalten aus dem Platintiegel oder Wägeröhrchen in das Becherglas abwägen, da man nie so genau messen als wägen kann, schon darum, weil die Meßapparate höchst selten ganz genau miteinander stimmen. Daß man übrigens auch in den Fabriklaboratorien sich nicht mit billigen Büretten, Pipetten und Meßkolben ohne weiteres begnügen soll, sondern diese durch Auswägen oder sonst wie kalibrieren muß, wenn man nicht die Kosten für amtlich geeichte Instrumente aufwenden will, ist ganz selbstverständlich.

Die Normalsäure wird nach Äquivalenten gestellt, nicht nach Molekülen; d. h. wenn es Schwefelsäure oder kristallisierte Oxalsäure ist, so wird sie $^1/_2$ mal das Molekulargewicht derselben in Gramm enthalten, also 49 resp. 63 g, weil diese Säuren zweiwertig sind, dagegen von Salzsäure oder Salpetersäure, welche einwertig sind, das ganze Molekulargewicht, also 36,46 g HCl oder 63 g NO_3H. Man probiert erst nach vorläufiger, nicht ganz ausreichender Verdünnung der Säure, wie viel Kubikzentimeter davon zur Neutralisierung einer bestimmten Menge Natriumkarbonat nötig sind, berechnet danach, wie viel Wasser man zusetzen muß, um genaue richtige Normalsäure zu erhalten, und überzeugt sich nach geschehener Mischung durch nochmaliges, wiederholtes Titrieren mit Natriumkarbonat von ihrer Richtigkeit. Man nehme dabei nicht weniger als 2 oder 3 g Natriumkarbonat. Will man durchaus mit Lackmus operieren, so setzt man zu der alkalischen Lösung einige Tropfen neutrale Lackmustinktur bis zur deutlichen Bläuung, dann so viel Säure, bis ein starkes

Brausen eintritt, und erhitzt dann zum Kochen; darauf setzt man zu der heißen Flüssigkeit allmählich mehr Säure, so lange, bis die blaue Farbe durch das Violett und Rotviolett der Kohlensäurefärbung in das Hellrot der Schwefelsäurefärbung übergegangen ist. Die durch den Säurezusatz abgekühlte Flüssigkeit muß immer wieder erhitzt werden; man findet oft, daß nach minutenlangem Kochen die schon anscheinend rote Flüssigkeit wieder violett und dann blau wird. Wenn man mit ganz kochenden Flüssigkeiten arbeitet, so kann man über den Punkt, wo das reine Rot eintritt, auch nicht um einen Tropfen im Zweifel sein. Man muß aber durchaus in einer Porzellanschale, nicht in einem Becherglase arbeiten, da dieses Alkali abgeben könnte. Genau ebenso muß man bei Anwendung von Phenolphtalein verfahren. Alle diese Umständlichkeiten erspart man bei Anwendung von Methylorange als Indikator und kalter Titrierung.

Wenn man nun einmal eine ganz richtige Normalsäure hat, so stellt man sich aus ihr mit aller Leichtigkeit das Normalalkali dar, also Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge, oder auch Natriumkarbonat (s. oben s. S. 202), und braucht dann diese zur acidimetrischen Prüfung der Schwefelsäure. Konzentrierte Schwefelsäure muß natürlich vorher in gewöhnlicher Weise verdünnt werden, um die zu heftige Reaktion zu vermeiden. Für irgend genauere Bestimmungen sollte man die zu analysierende Säure nie abmessen, sondern immer abwägen, am besten mittels der Hahnpipette, Fig. 42 oder 43, S. 206.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten ist schon S. 53 ff. beschrieben worden, wo es sich um die Analyse der Pyrite handelte.

Analyse von rauchender Schwefelsäure.

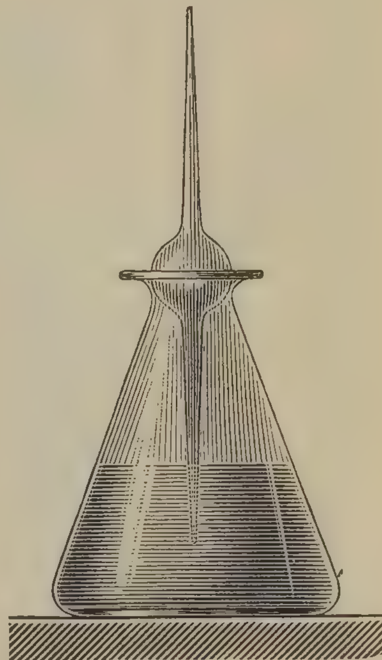
Hierüber sind Aufsätze unter anderem von folgenden Verfassern erschienen: Fürstenau (Chem. Zeitg. 1880, S. 18), Möller (ebend., S. 569), Becker (ebend., S. 600), Winkler, (Chem. Ind. 1880, S. 194), Clar und Gaier (ebend. 1881, S. 251). Wir werden aber hier im wesentlichen die im „Taschenbuch für Sodafabrikation u. s. w." gegebenen, aus der Praxis herrührenden Vorschriften mit einigen seitdem entstandenen Verbesserungen beschreiben.

Im vorliegenden Falle ist nicht einmal das Ziehen einer richtigen Probe eine ganz leichte Aufgabe. Abmessen in einer Pipette steht ganz außer Frage; man kann nur an Wägen denken. Aber auch zu diesem Zwecke muß man die Substanz, wenn sie fest ist, zuerst verflüssigen. Dies läßt sich bei nur teilweise kristallisierter Säure oder auch bei fester Pyroschwefelsäure verhältnismäßig leicht bewerkstelligen. Man kann diese ohne alle Gefahr in einem geschlossenen Gefäße durch Erwärmen auf einem Sandbade bei 30° verflüssigen. Zugelötete Blechflaschen werden gewöhnlich in einem hinreichend erwärmten Trockenraume aufgestellt. Es findet kein merklicher Verlust an Gehalt statt, wenn man die dazu bestimmte Öffnung schon vorher aufmacht und sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Dies verhütet das Entstehen von Druck in dem Gefäße während der Erhitzung, was sonst beim Öffnen einen Unfall verursachen könnte. Anders steht es mit den an SO_3 reicheren, dem reinen Anhydrid nahe stehenden

Produkten. Diese lassen sich nicht vollständig verflüssigen; ein Teil bleibt immer in Form eines gallertartigen Rückstandes. Dieser Rückstand hat aber genau dieselbe Zusammensetzung, wie der flüssige Teil; man kann also das Muster aus dem letzteren entnehmen, ohne Furcht einen Fehler zu begehen.

Das Muster wird entweder in Glaskugeln oder in einem gläsernen Hahnrohre ausgewogen. Die ersteren sind sehr dünne Kugeln von etwa 2 cm Durchmesser, beiderseits in einem Kapillarrohre endend (Fig. 41). Die verflüssigte Säure (2 bis 3 g) wird ohne Gefahr für den Arbeiter mittels einer Flasche eingesogen, durch deren Kautschukstopfen ein dicht schließender, an seinem freien Ende mit einem Kautschukschlauche verbundener Glashahn geht. Man saugt an dem Schlauche, schließt den Hahn, streift den Schlauch über eines der kapillaren Enden der Wägekugel, und zieht durch die Öffnung des Hahnes eine genügende Menge Säure in die Kugel ein. Dann reinigt man die Kugel und schmilzt das eine der kapillaren Enden vor der Lampe zu; das andere kann man ohne Gefahr eines Verlustes von SO_3 oder Anziehen von Feuchtigkeit während des Wägens offen lassen. Die Wägung geschieht zweckmäßig auf einem kleinen Platintiegel mit zwei Ausschnitten, auf denen die Enden der Kugel aufruhen. Sollte letztere durch einen Zufall zerbrechen, so fließt die Säure in den Tiegel, nicht auf die Wage. Nun wird die Kugel mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyerkolben gesteckt, in dessen Hals sie genau passen sollte, wie es Fig. 41 zeigt; der Kolben enthält so viel Wasser, daß das Kapillarrohr ziemlich tief hineintaucht und kein Verlust an SO_3 beim Vermischen der Säure mit Wasser entstehen kann. Jetzt bricht man die andere Spitze ab, läßt die Säure ausfließen, spritzt einige Tropfen Wasser in die obere Kapillare und spült schließlich das ganze Kugelrohr durch mehrmaliges Ansaugen von Wasser aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm verdünnt und für jede Probe 50 ccm herausgenommen. Die Titrierung erfolgt mit Fünftel-Normalnatron (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Lackmus oder Methylorange als Indikator. Der so ermittelte Säuregehalt wird um die der SO_2 entsprechende Zahl vermindert, welche man durch Titrieren eines anderen Musters mit Jodlösung ermittelt.

Fig. 41.



Dieser von Clar und Gaier vorgeschlagenen Kugelröhre ist für Oleum von mäßiger Stärke die von Cl. Winkler angegebene Glashahnpipette vorzuziehen, wie sie Fig 42 (a. f. S.) zeigt. Der Hahn muß ohne Einfetten dicht schließen, und das darunter befindliche Rohr muß allmählich konisch zulaufen. Man füllt es durch Saugen in der oben angegebenen Art mit etwa 0,5 g rauchender Säure, aber nicht mehr, um die Titrierung direkt, ohne Abpipettieren eines aliquoten Teiles aus einer größeren Menge nach geschehener Verdünnung, vornehmen zu können. Sowie die passende Menge Säure eingetreten ist, schließt man den Hahn, reinigt das Rohr von außen mit Fil-

trierpapier und kann es sofort wägen, ohne eine Änderung des Gewichtes auf der Wage besorgen zu müssen. Es ist indessen doch vorzuziehen, eine Pipette von der in Fig. 43 gezeichneten Art anzuwenden, welche in ein äußeres Glasgehäuse eingeschliffen ist, das natürlich mit dem leeren Rohre zusammen tariert wird. Nach dem Wägen stellt man die Pipette mit der Mündung nach abwärts in Wasser, oder im Falle der allerstärksten Oleumarten in eine Schicht von kristallisiertem, grob gepulvertem Glaubersalz, worauf man ihren Inhalt langsam auslaufen läßt. Dann spritzt man einen Tropfen Wasser von oben in das Rohr, läßt einen Augenblick stehen und spült gründlich mit Wasser nach. Das einmal behufs des Einsaugens geschmolzene Anhydrid bleibt lange genug flüssig, um das Wägen und Auslaufen ohne Wiedererwärmung zu gestatten.

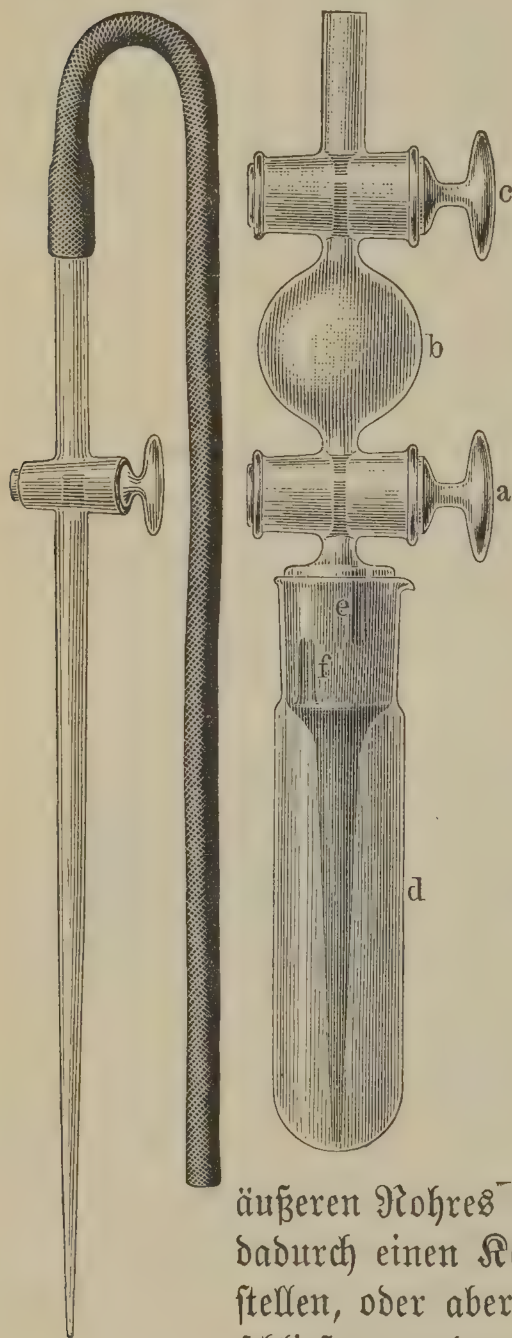


Fig. 42. Fig. 43.

Weitaus am bequemsten für die Abwägung von rauchender Schwefelsäure (wie auch von anderen rauchenden Säuren oder sonstigen, Dämpfe entwickelnden Substanzen) ist die in einer Abhandlung von Lunge und Rey (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 165) beschriebene „Kugelhahnpipette", Fig. 43, bei welcher sowohl die Füllung, wie auch die Abwägung und Entleerung ohne jeden Verlust an Dämpfen ausgeführt und zugleich jede besondere Saugvorrichtung erspart wird. Über dem Hahne *a* befindet sich eine Kugel *b* von etwa 2 cm Durchmesser und darüber ein zweiter Hahn *c*. Der untere Teil der Pipette ist in eine unten geschlossene Glasröhre *d* eingeschliffen. In dem konisch eingeschliffenen Teile der Pipette befindet sich eine zur Hälfte hinabreichende Rinne *e*, deren andere Hälfte *f* sich in dem Schliffe des äußeren Rohres befindet. Je nach Drehen der Pipette kann man dadurch einen Kanal von außen nach innen in die Röhre *d* herstellen, oder aber diesen verschließen. Zum Gebrauche der Pipette schließt man den unteren Hahn *a*, saugt oben mit dem Munde und schließt während dessen den Hahn *c*, so daß in der Kugel *b* eine Luftverdünnung eintritt. Wenn man nun die Spitze der Pipette in die Säure eintaucht und den Hahn *a* öffnet, so steigt die Säure auf; man schließt aber den Hahn wieder, ehe die Säure bis an ihn gelangt ist, oder überhaupt, wenn man abschätzungsweise genug hat. Nun reinigt man die Pipette außen, steckt sie in das Glasrohr *d* und wägt. Hierauf stellt man bei Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak u. dergl. so ein, daß die Rinne *e* und *f* zusammenfallen, spritzt von oben unter Öffnung des Hahnes *c* Wasser in die Kugel *b*, und läßt dieses durch *a* in die Pipette, und die gesamte verdünnte Säure in das äußere Rohr laufen, welches

man dann in ein Becherglas entleert. Hierbei kann die Luft aus *d* vermittelst *e* und *f* nach außen entweichen, wenn die Säure nach *d* gelangen soll. Bei rauchender Schwefelsäure ist es vorzuziehen, die Pipette aus dem Rohre *d* herauszunehmen, letzteres in das zum Titrieren bestimmte Becherglas auszuspülen, den Inhalt der Pipette durch Öffnen von *a* unter Wasser (bezw. in gepulvertem Glaubersalz, wie oben beschrieben) möglichst zu entleeren, dann, eventuell nach vorherigem Schließen von *a*, durch *c* Wasser einzuspritzen und durch dieses die Pipette in dasselbe Glas auszuwaschen.

Bei dieser Vorrichtung erspart man jede mehr oder weniger umständliche Vorrichtung zur Ansaugung von rauchenden Säuren. Die in der kleinen Glaskugel durch vorheriges Ansaugen mit dem Munde entstandene Luftverdünnung ist vollkommen genügend. Man verliert auch keine Dämpfe aus der Säure, wie dies bei Anwendung anderer Saugvorrichtungen unvermeidlich ist; die Dämpfe bleiben eben in der Kugel und werden später mit herausgewaschen. Auch die wenigen bei den höchsten Konzentrationen aus der Spitze der Pipette in das Rohr *d* entweichenden Dämpfe gehen nicht verloren.

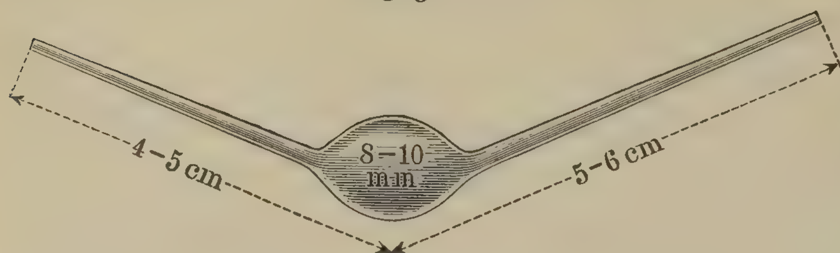
Neuerdings zieht man es vor, statt die stark rauchende Säure (70 proz. Oleum und darüber) unter Glaubersalz auslaufen zu lassen (was den Umschlag mit Methylorange weniger scharf macht), lieber wie folgt zu verfahren. Man wägt die Säure in Glaskügelchen (S. 205) ab, schmilzt diese an beiden Enden zu, bringt das Kügelchen in eine ziemlich viel Wasser enthaltende Flasche, verschließt diese mit einem dicht schließenden Glasstopfen, zertrümmert das Kügelchen durch Schütteln der Flasche, läßt etwas stehen und titriert.

Das Probenziehen von festem Schwefelsäureanhydrid, wie es in Eisenflaschen in den Handel kommt, ist keine leichte Aufgabe. Es ist zu fest und zäh, um ein Muster mittels eines Hohlbohrers entnehmen zu können; ebenso wenig kann man abwarten, bis es für den Gebrauch in einer Heizkammer u. dergl. verflüssigt worden ist, da die dicken Dampfwolken dann keine Probenahme zulassen. Man hilft sich, indem man einige Stücke in einer Flasche mit Glasstopfen wägt und mit so viel genau analysiertem Monohydrat mischt, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum von etwa 70 Proz. SO_3 entsteht. Die Lösung wird durch Erwärmen auf 30 bis 40° bei lose aufgesetztem Stopfen befördert. Alsdann entnimmt man mittels der eben beschriebenen Kugelhahnpipette ein Muster und analysiert dieses wie oben, selbstverständlich unter genauer Berücksichtigung des im „Monohydrat" noch enthaltenen Wassers.

Rosenlecher (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 209) beschreibt die in Freiberg angewendete Methode. Man stellt sich aus einem 8 bis 10 mm weiten Glasrohre eine Anzahl von Kügelchen der in Fig. 44 (a. f. S.) gezeigten Form her, deren Abmessungen mit den hier gezeigten genau stimmen sollen. Die kapillaren Enden werden vor der Spirituslampe auf $^1/_2$ mm Weite verengert, bei starkem Anhydrid auf $^1/_4$ mm. Man füllt diese Kugeln mittels eines auf das kürzere Ende aufgesteckten Kautschukschlauches, wobei man nötigenfalls ein mit Kristallsoda gefülltes Rohr beim Saugen einschaltet. Man saugt so lange, bis die Säure in der Kugel steht, ehe die schweren Dämpfe in die kürzere Kapillare

eintreten. Alle Kügelchen werden mit den Kapillarspitzen nach aufwärts gestellt, außen gereinigt und in einem mit Ausschnitten versehenen Kästchen aufbewahrt. Die Wägung geschieht in einem Platintiegel (S. 205) oder einem dazu hergerichteten Drahtgestell. Man braucht kein Anziehen von Feuchtigkeit während des Wägens zu befürchten, aber man darf die Kügelchen nicht durch Berührung mit den Fingern erwärmen. Sie werden dann in Flaschen gebracht, die mit 20 oder 30 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur und dem Indikator beschickt sind, und zwar so, daß die Säure nicht aus den Kügelchen ausfließt. Der angenäßte Stopfen wird dicht aufgesetzt, die Flaschen auf die Seite gelegt (bis dahin sollte die Farbe des Indikators noch unverändert bleiben), die Kügelchen durch Schütteln zerbrochen und nach Verschwinden aller Dämpfe die Filtration in der Flasche selbst ausgeführt.

Fig. 44.



Die Resultate der Titrierung werden zuerst auf Prozente von Gesamt-SO_3 (mit oder ohne Wasser) berechnet, wobei jedes Kubikzentimeter Natronlauge 0,040 g SO_3 anzeigt; das Verhältnis zwischen freier SO_3 und dem vorhandenen H_2SO_4 kann dann aus folgender, von Knietsch (Berl. Ber. 1901, S. 4114) berechneter, Tabelle entnommen werden. Man kann sich auch der allgemeinen Formel

$$SO_3 = S - 4{,}444\,(100 - S)$$

bedienen, in welcher SO_3 das freie Schwefeltrioxyd, und S die durch Titrierung gefundene Gesamtacidität, berechnet als SO_3 bedeutet.

Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an **freiem** SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an **gesamtem** SO_3.

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
81,63	0,0	82,6	5,3	83,6	10,7	84,6	16,2	85,6	21,6	86,6	27,0
81,7	0,4	82,7	5,8	83,7	11,3	84,7	16,7	85,7	22,2	86,7	27,6
81,8	0,9	82,8	6,4	83,8	11,8	84,8	17,2	85,8	22,7	86,8	28,1
81,9	1,5	82,9	6,9	83,9	12,3	84,9	17,8	85,9	23,2	86,9	28,7
82,0	2,0	83,0	7,5	84,0	12,9	85,0	18,3	86,0	23,8	87,0	29,2
82,1	2,6	83,1	8,0	84,1	13,4	85,1	18,9	86,1	24,3	87,1	29,8
82,2	3,1	83,2	8,5	84,2	14,0	85,2	19,4	86,2	24,9	87,2	30,3
82,3	3,6	83,3	9,1	84,3	14,5	85,3	20,0	86,3	25,4	87,3	30,9
82,4	4,2	83,4	9,6	84,4	15,1	85,4	20,5	86,4	26,0	87,4	31,4
82,5	4,7	83,5	10,2	84,5	15,6	85,5	21,0	86,5	26,5	87,5	31,9

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
87,6	32,5	89,7	43,9	91,8	55,4	93,9	66,8	96,0	78,3	98,0	89,1
87,7	33,0	89,8	44,5	91,9	55,9	94,0	67,3	96,1	78,8	98,1	89,7
87,8	33,6	89,9	45,0	92,0	56,4	94,1	67,9	96,2	79,3	98,2	90,2
87,9	34,1	90,0	45,6	92,1	57,0	94,2	68,4	96,3	79,9	98,3	90,7
88,0	34,7	90,1	46,1	92,2	57,5	94,3	69,0	96,4	80,4	98,4	91,3
88,1	35,2	90,2	46,6	92,3	58,1	94,4	69,5	96,5	81,0	98,5	91,8
88,2	35,8	90,3	47,2	92,4	58,6	94,5	70,1	96,6	81,5	98,6	92,4
88,3	36,3	90,4	47,7	92,5	59,2	94,6	70,6	96,7	82,0	98,7	92,9
88,4	36,8	90,5	48,3	92,6	59,7	94,7	71,2	96,8	82,6	98,8	93,5
88,5	37,4	90,6	48,8	92,7	60,3	94,8	71,7	96,9	83,1	98,9	94,0
88,6	37,9	90,7	49,4	92,8	60,8	94,9	72,2	97,0	83,7	99,0	94,6
88,7	38,5	90,8	49,9	92,9	61,3	95,0	72,8	97,1	84,2	99,1	95,1
88,8	39,0	90,9	50,5	93,0	61,9	95,1	73,3	97,2	84,8	99,2	95,6
88,9	39,6	91,0	51,0	93,1	62,4	95,2	73,9	97,3	85,3	99,3	96,2
89,0	40,1	91,1	51,6	93,2	63,0	95,3	74,4	97,4	85,8	99,4	96,7
89,1	40,6	91,2	52,1	93,3	63,5	95,4	75,0	97,5	86,4	99,5	97,3
89,2	41,2	91,3	52,6	93,4	64,1	95,5	75,5	97,6	86,9	99,6	97,8
89,3	41,7	91,4	53,2	93,5	64,6	95,6	76,1	97,7	87,5	99,7	98,4
89,4	42,3	91,5	53,7	93,6	65,2	95,7	76,6	97,8	88,0	99,8	98,9
89,5	42,8	91,6	54,3	93,7	65,7	95,8	77,1	97,9	88,6	99,9	99,5
89,6	43,4	91,7	54,8	93,8	66,2	95,9	77,7				

Dieselbe Tabelle kann für die oft vorzunehmende Operation der Mischung eines Oleums von bestimmtem Prozentgehalt an SO_3 mit konzentrierter Schwefelsäure behufs Darstellung einer Säure mit weniger freiem SO_3 dienen. Hierzu hat Gerster (Chem. Ztg. 1887, S. 3) folgende Formel angegeben:

$$x = 100\,\frac{b - a}{a - c},$$

worin x diejenige Menge von Schwefelsäure bedeutet, welche man zu 100 Tln. des Oleums zuzusetzen hat; a ist das Gesamt-SO_3 in 100 Tln. der gewünschten Säure; b das Gesamt-SO_3 in 100 Tln. des zu verdünnenden Oleums; c das SO_3 in 100 Tln. der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure. Die Werte für a und b werden den Tabellen S. 151 ff. und S. 208 f. entnommen; c wird leicht berechnet, indem man den Prozentgehalt an H_2SO_4 mit $^{80}/_{98}$ oder 0,816 multipliziert. Ein Beispiel wird dies klarer machen. Gesetzt, es wäre auf Lager ein Oleum von 25,5 Proz. SO_3 und eine Schwefelsäure von 98,2 Proz. H_2SO_4, und es wird eine Säure von 19 Proz. SO_3 gebraucht. Wir setzen dann an:

$$a = 85{,}1; \quad b = 86{,}3; \quad c = 98{,}2 \times 0{,}816 = 80{,}1.$$

$$x = 100\,\frac{b - a}{a - c} = 100\,\frac{86{,}3 - 85{,}1}{85{,}1 - 80{,}1} = \frac{120}{5} = 24.$$

Das heißt: Wenn ich 100 Tle. Oleum von 25,5 Proz. SO_3 mit 24 Tln. einer Schwefelsäure von 98,2 Proz. H_2SO_4 mische, so erhalte ich ein Oleum von 19 Proz. SO_3. [In Wirklichkeit ist der Gehalt der Mischung ein wenig unter dem berechneten, da ein geringer Verlust bei der Operation doch nicht vermieden werden kann.]

In Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 221 habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Berechnung der schwefligen Säure in diesem Falle zuweilen ein schlimmer Fehler gemacht wird. Man bestimmt nämlich allgemein die schweflige Säure mit Jodlösung und bringt sie dann von der gleichzeitig ermittelten Gesamtacidität in Abzug. Aber hier muß man berücksichtigen, daß beim Titrieren der schwefligen Säure der Umschlag der Farbe des Indikators unter ganz verschiedenen Bedingungen stattfindet. Bei Anwendung von Phenolphtalein tritt der Umschlag ein, wenn auf 1 Mol. SO_2 gerade 2 $NaOH$ kommen, also Na_2SO_3 entstanden ist; bei Methylorange dagegen, wenn auf 1 Mol. SO_2 1 Mol. $NaOH$ verbraucht ist, also $NaHSO_3$ entstanden ist. Lackmus kann man für schweflige Säure gar nicht anwenden, da hier ganz unbestimmte, zwischen beiden eben erwähnten Grenzen liegende Ergebnisse erhalten werden. Bei Anwendung von Methylorange wird man also bedenken müssen, daß 1 ccm Normalnatron (0,040 g $NaOH$), welches $^1/_2$ Mol. SO_3 (0,040 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,064 g SO_2) neutralisiert. Man darf also für jedes verbrauchte Kubikzentimeter der $^1/_{10}$-Jodlösung nicht, dem Äquivalentverhältnisse nach, je 0,1 ccm Normalnatron, sondern nur 0,05 ccm Normalnatron oder 0,1 ccm $^1/_2$-Normalnatron u. s. w. von dem Gesamttiter in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr großen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3, sondern auch gerade ebenso viel zu viel Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,444 mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen, und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

Dies sei durch ein konkretes, aus der Praxis genommenes Beispiel klarer gemacht. Zur Analyse wurde verwendet 3,5562 g Oleum, das auf 500 ccm gebracht wurde; für jede Probe wurde 100 ccm = 0,71124 g Oleum verbraucht. Bei der Titrierung verbrauchte man 5,40 ccm Jodlösung, entsprechend

$$5{,}40 \times 0{,}0032 = 0{,}01728 \text{ g } SO_3,$$

d. i. 2,43 Proz. SO_2 im Oleum. Ferner brauchte man beim Titrieren mit Methylorange 34,40 ccm $^1/_2$-Normal-Natronlauge. Hätte man nun dem einfachen Äquivalentverhältnisse nach 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jod = 0,2 $^1/_2$-Normal-Natron gesetzt (wie es in der betreffenden Fabrik in der Tat geschehen war!), so hätte man von den 34,40 ccm $^1/_2$-Normal-Natron für die SO_2 $0{,}2 \times 5{,}40 = 1{,}08$ ccm in Abzug bringen müssen; die übrigen 33,32 ccm entsprechen dann 0,6664 g SO_3 oder 93,70 Proz. SO_3. Das Oleum enthielte dann in 100 Tln.:

93,70 Proz.	. . . .	SO_3
2,43 „	. . . .	SO_2
3,87 „	. . . .	H_2O.

3,87 Proz. Wasser entsprechen 17,20 Proz. SO_3; das Oleum wäre also klassifiziert worden als 93,70 — 17,20 = 76,50 Proz. freie SO_3 haltend.

In Wirklichkeit durfte man aber für die 5,40 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jod nur 0,54 ccm $^1/_2$-Normal-Natron abziehen, behielt also 33,86 ccm = 0,6772 g SO_3 = 95,21 Proz. Das Oleum enthielt also in Wirklichkeit:

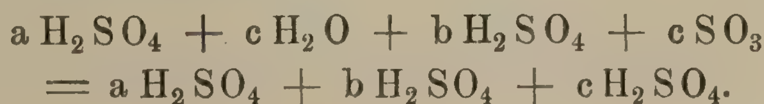
95,21 Proz.	. . . .	SO_3
2,43 „	. . . .	SO_2
2,36 „	. . . .	H_2O.

Den 2,36 Proz. H_2O entsprechen 10,49 Proz. SO_3; somit bleiben noch 95,21 — 10,49 = 84,72 Proz. freies SO_3. Man hatte also durch unrichtige Verrechnung der schwefligen Säure einen Irrtum von $8^1/_4$ Proz. freiem SO_3 zum Nachteil der Fabrik begangen!

Im obigen ist, wie bei allen bisher gegebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung des Oleums, alles als H_2O angenommen, was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden ist. Es wird sich jedenfalls empfehlen, auch die fixen Verunreinigungen durch Abdampfen zu bestimmen, da sonst der 4,444-fache Betrag derselben an freier SO_3 zu wenig gefunden wird.

Setlik (Chem. Ztg. 1889, S. 1670) schlägt statt der Titrierung mit Natronlauge folgende Methode für Untersuchung von rauchender Schwefelsäure vor. Man wägt 50 bis 100 g in einem langhalsigen Kolben ab und läßt sehr langsam Wasser aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette einfließen, bis das Rauchen aufgehört hat. Während der Arbeit muß der Kolben gut abgekühlt werden. Um den Endpunkt zu erkennen, muß man gegen das Ende hin den Kolben nach Zusatz jedes Tropfens umschwenken, bis die Dämpfe von der Säure vollständig absorbiert worden sind. Wenn an der Oberfläche gar keine Dämpfe mehr entstehen und ein in die Mitte der Säure fallender Tropfen Wasser sich ruhig auflöst, ist das Ende erreicht. Säure mit mehr als 35 Proz. SO_3 muß vorher mit Monohydrat verdünnt werden. Setlik behauptet, daß diese Methode viel schneller zum Ziele führend und ebenso genau wie die alkalimetrische sei, aber die von ihm selbst gegebenen analytischen Belege, bei denen Abweichungen bis zu 0,9 Proz. SO_3 vorkommen, sprechen gar nicht dafür; wir können seine Methode nur für den inneren Fabriksbetrieb, aber nicht für den Verkauf als genügend ansehen.

Rabe (Chem. Ztg. 1901, S. 345) bestimmt den Gehalt von rauchender (oder gewöhnlicher) Schwefelsäure unter Benutzung der Tatsache, daß Oleum die Eigenschaft des Rauchens bei Berührung mit Luft in dem Augenblicke verliert, wenn alles SO_3 in H_2SO_4 durch das in gewöhnlicher Schwefelsäure enthaltene Wasser umgewandelt ist:



$$a\,H_2SO_4 + c\,H_2O + b\,H_2SO_4 + c\,SO_3 = a\,H_2SO_4 + b\,H_2SO_4 + c\,H_2SO_4.$$

Wir müssen zunächst den Gehalt eines bestimmten Musters von starker, chemisch reiner Schwefelsäure *A* kennen, z. B. 95 Proz. H_2SO_4 + 5 Proz. H_2O, was in gewöhnlicher Weise durch Titrieren geschieht. Diese Säure läßt man aus einer Glashahnbürette in ein Becherglas laufen, in dem sich 25 ccm Oleum befindet, wobei man öfters schüttelt und auf die Säure bläst (Abkühlung ist meist nicht nötig), so lange, bis die Säure im Becherglas beim Schütteln keine Nebel mehr abgibt. Wir gebrauchen dazu z. B. 24,8 ccm der Säure *A*. Wenn wir nun die Stärke einer anderen Probe *B* von konzentrierter Säure wissen wollen, so lassen wir diese ebenfalls aus einer Bürette in 25 ccm des Oleums laufen. Gesetzt wir brauchen nun 30,5 ccm der Säure *B*, dann muß diese Säure $\frac{24,8 \times 5}{30,5} = 4,07$ Proz. Wasser enthalten, also wenn keine Verunreinigungen vorhanden sind, 95,93 Proz. H_2SO_4.

Andererseits kann man den Gehalt an SO_3 in Oleum wie folgt bestimmen. Man fängt an mit reinem Oleum, sage von 30 Proz. $SO_3 = C$. In dieses lassen wir eine konzentrierte Schwefelsäure *D* laufen, und finden z. B., daß man 59,4 ccm der Säure *D* braucht, um das Rauchen von 25 ccm der Säure *C* zum Verschwinden zu bringen. Man kann nun ein unbekanntes Oleum *E* in derselben Weise probieren, und finden, daß dieses 49,8 ccm der Säure *D* verbraucht. Dann zeigt das Verhältnis $30 : 59,4 = x : 49,8$ den Gehalt an freiem SO_3 in dem Oleum *E*; $x = \frac{30 \times 49,8}{59,4} = 21,15$ Proz. SO_3. 1 ccm der Säure *D* hatte $\frac{30}{59,4} = 0,505$ Proz. freies SO_3 angezeigt; daher brauchen wir nur die Kubikzentimeter der Säure *D*, die zur Verhinderung des Rauchens von 25 ccm irgend eines Oleums verbraucht werden, mit demselben Koeffizienten 0,505 zu multiplizieren.

Rabes Methode gibt sehr schnelle Resultate und ist vermutlich geeignet für ungefähre Bestimmungen im Betriebe. Man braucht nicht zu wägen, nur zu messen, und die Farbe oder Trübheit der Säure stört die Bestimmung nicht. Aber da der Unterschied in den spezifischen Gewichten hierbei vernachlässigt wird, so liegt schon hierin ein Grund von Unsicherheit, und diese wird noch stärker durch die augenscheinliche Schwierigkeit, einen Vorrat von genau analysierter und chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure und eben solchem Oleum unverändert aufzubewahren und in Büretten zu verwenden. Da die Handelssäuren stets Verunreinigungen enthalten, so wirken auch diese auf die Resultate ein. Die einzigen Vorteile gegenüber der Methode von Setlik sind, daß während der Arbeit keine Kühlung nötig ist und daß man die große Menge von konzentrierter Säure in der Bürette genauer als die kleine Menge von Wasser ablesen kann; aber in allen anderen Stücken ist Setliks Methode der von Rabe vorzuziehen.

Rauchende Schwefelsäure wird stets nach ihrem Gehalte an unverbundenem (freiem) SO_3 verkauft, wobei man keine Rücksicht auf Pyroschwefelsäure nimmt, die man als $SO_3 + H_2SO_4$ ansieht. Mithin bedeutet „30 prozentiges Oleum" ein Gemisch von 30 Gewichtsteilen SO_3 mit 70 Gewichtsteilen H_2SO_4. Der

Preis der SO_3 ist in schwächerem Oleum verhältnismäßig höher als in stärkerem, da bei seiner Darstellung die fünf oder mehr Prozent Wasser, welche in der Handelssäure von 66° B. (84° D.) enthalten sind, mit SO_3 gesättigt werden müssen, wobei jeder Gewichtsteil Wasser zur Bildung von H_2SO_4 je 4,444 Gewichsteile SO_3 beansprucht. Es ist daher entschieden vorteilhaft, starkes Oleum mit der stärksten konzentrierten Schwefelsäure, oder noch weit besser mit Schwefelsäuremonohydrat zu verdünnen.

Bestimmung der Verunreinigungen der Schwefelsäure.

Die Verunreinigungen der Schwefelsäure werden auf folgende Weise qualitativ erkannt. Ein Rückstand beim Eindampfen der Schwefelsäure im Platintiegel kann enthalten: Sulfate der Alkalien (selten Kali, öfters Natron), des Kalks, des Aluminiums, des Eisens, des Bleies; selten kommen Kupfer, Zink oder andere Metalle in nachweisbarer Menge vor. Ammoniumsulfat ist einmal darin in erheblicher Menge gefunden worden (Gintl, Chem. Ztg. 1879, S. 653); doch kann dies nur auf einem ganz ausnahmsweisen Zufalle beruhen, da Ammoniak viel wertvoller als Schwefelsäure ist. Man prüft auf die einzelnen Substanzen nach den gewöhnlichen analytischen Methoden; das Eisen wird sich schon durch die Färbung des Rückstandes nach dem Glühen verraten, und kann übrigens in der Säure selbst, ohne Abdampfen, durch die gewöhnlichen Reagentien, wie Ferrocyankalium, Rhodankalium u. s. w., nachgewiesen werden. Blei zeigt sich oft schon beim Verdünnen konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser als weißer Niederschlag von Sulfat; ferner durch Zusatz von einem bis zwei Tropfen Salzsäure, wobei sich weiße Wolken bilden, welche durch mehr Salzsäure oder beim Erhitzen verschwinden; sicherer durch Versetzen (auch bei verdünnter Säure) mit dem drei- bis vierfachen Volum starken Alkohols. Der Niederschlag ist natürlich weiter zu prüfen, z. B. durch Reduktion auf Kohle vor dem Lötrohre zu metallischem Blei, durch Befeuchten mit Schwefelammonium, welches es schwärzt u. s. w.

Arsen wird erkannt durch Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung; sicherer durch die Reinschsche Probe: Verdünnen mit gleichen Maßteilen Wasser und reiner Salzsäure und Eintauchen von blankem Kupferblech, welches sich nach gelindem Erwärmen mit einem fest anhaftenden schiefergrauen Überzuge beschlägt, der nach Lippert eine Verbindung von Kupfer mit Arsen, Cu_5As_2, ist. Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, tritt die Reaktion erst nach längerem Erwärmen ein. Ferner durch den allbekannten Marshschen Apparat, in welchem durch reines Zink und Wasser das Arsen als Arsenwasserstoffgas entwickelt und durch Reduktion im glühenden Rohr oder durch das Anzünden des Gases und das Absetzen von Flecken auf in die Flamme gehaltenen Porzellanscherben nachgewiesen wird. Bei der Schwierigkeit, sich völlig arsenfreies Zink zu verschaffen, empfiehlt es sich, statt des Zinkes Aluminiumblech anzuwenden. Es kann arsenige Säure neben Arsensäure vorhanden sein, was man durch Neutralisation mit Ammoniak und Fällung mit Magnesiamischung ermitteln kann; der Niederschlag, wenn ein solcher vor-

handen ist, muß die Arsensäure, das Filtrat die arsenige Säure enthalten. Die Marshsche Reaktion wird übrigens sowohl durch die Gegenwart von schwefliger Säure als von salpetriger Säure, Salpetersäure u. s. w. gestört.

Selmi (Gazz. chim. 10, 40) behauptet, daß Arsen in einer Säure, welche keine Reaktion nach Marsh gibt, entdeckt werden kann, wenn man zu 1000 g derselben 300 g Wasser und etwas Chlorblei gibt, destilliert und die ersten Anteile des Destillats mit Schwefelwasserstoff prüft.

Seybel u. Wikander (Chem. Ztg. 1902, S. 50) weisen Arsen in Schwefelsäure oder Salzsäure durch den gelben Niederschlag von AsJ_3 nach, den man durch Zusatz einer Lösung von Jodkalium bekommt. Schwefelsäure wird auf 45° B. verdünnt, Salzsäure wird im konzentrierten Zustande angewendet. Die Reaktion wird natürlich durch die Anwesenheit von freiem Chlor, Ferrisalz oder salpetriger Säure gestört, welche mit Jodkalium ebenfalls gelbbraune Färbung durch Ausscheidung von freiem Jod geben; ferner durch Blei, welches gelbes Jodblei gibt, so daß sie sich auf Handelssäuren meist nicht anwenden läßt.

Sehr eingehende Vorschriften für die Anwendung der Marshschen Probe, besonders bei Bier und anderen Nahrungs- und Genußmitteln, gibt ein Spezialkomitee der englischen Society of Chemical Industry (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 94). Man soll danach 1 Tl. As in sieben Millionen Substanz entdecken und annähernd bestimmen können.

Von flüchtigen Substanzen kann die Schwefelsäure enthalten: Salzsäure (durch Kochsalzgehalt des Salpeters), nachzuweisen nach Verdünnung der Schwefelsäure durch Silbernitrat (Silbersulfat ist auch sehr schwer löslich); Flußsäure, nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, welche mit einer wachsüberzogenen und darin eingeritzte Figuren enthaltenden Glasplatte bedeckt ist; schweflige Säure, wird erkannt durch Entfärbung einer schwach gebläuten Jodstärkelösung, oder in sehr scharfer Weise durch Reduktion mit Zink oder Aluminium zu Schwefelwasserstoff, den man seinerseits durch die Bräunung von Bleipapier oder durch die purpurrote Färbung einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium erkennt. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind in technischer Schwefelsäure fast immer vorhanden. Am einfachsten und bei sorgfältiger Ausführung fast so genau wie durch irgend eine andere Probe werden sie erkannt, entweder durch Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigsolution beim Erwärmen, oder indem man auf die in einem Proberohre enthaltene Schwefelsäure eine Lösung von Eisenvitriol vorsichtig aufgießt, so daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Bei Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure oder der höheren Stickoxyde wird schon ein brauner Ring an der Berührungsstelle entstehen, bei größerem Gehalte daran färbt sich die Eisenvitriollösung dunkelschwarz, nach einiger Zeit aber entfärbt sie sich wieder, namentlich wenn sie durch die Reaktion warm geworden ist. Auch Selen gibt mit Eisenvitriol einen ähnlichen roten Ring wie Spuren von Säuren des Stickstoffs, aber statt daß die Färbung allmählich verschwindet, bleibt sie und verwandelt sich beim längeren Stehen in einen roten Niederschlag am Boden des Proberohres (vergl. S. 216.) Die salpetrige und Untersalpetersäure

werden auch an der Bläuung von jodkaliumhaltigem Stärkekleister erkannt. Wohl das schärfste aller Reagentien auf Salpetersäure u. s. w. ist das Diphenylamin. Man verwendet dieses am besten in einer Lösung von 0,5 g in 100 ccm konzentrierter, mit etwa 20 ccm Wasser versetzter Schwefelsäure. Man gießt einige Kubikzentimeter dieser Lösung in ein Probierrohr oder Kelchglas und gießt die zu prüfende Lösung sorgfältig oben darauf, so daß nur allmähliche Mischung stattfindet. Wenn Spuren von Stickstoffoxyden zugegen sind, so entsteht ein kornblumenblauer Ring an der Berührungsfläche. Da aber alle anderen oxydierenden Substanzen, auch selenige Säure, diese blaue Farbe hervorrufen, so kann namentlich durch die so häufige Anwesenheit von Selen in der Schwefelsäure eine Täuschung entstehen, indem dann auch bei Abwesenheit von Stickstoffsäuren Diphenylamin die blaue Reaktion gibt. Um sicher zu gehen, muß man also zuerst, wie oben beschrieben, mit Eisenvitriol probieren, und wenn man dabei Selen gefunden hat, so verwendet man eine Lösung von Brucinsulfat (am besten frisch dargestellt), welche bei Anwesenheit der kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren eine schön rote Farbe gibt, während Selen es nicht verändert (Lunge, Berl. Ber. 1887, S. 2031).

Brucin zeigt bei Gegenwart eines großen Überschusses von Schwefelsäure nur Salpetersäure, nicht salpetrige Säure an; die letztere reagiert auf Brucin nur in Lösungen, welche auf viel Wasser weniger Schwefelsäure (sage 2 : 1) enthalten. Um nur auf Salpetersäure zu reagieren, muß die Lösung wenigstens zu zwei Drittel ihres Volums aus konzentrierter Schwefelsäure bestehen. Man kann dann das Brucin entweder in fester Form (eine kleine Messerspitze) oder z. B. 1 ccm einer Lösung von 0,2 g Brucin in 100 ccm starker Schwefelsäure auf 50 ccm der zu prüfenden Lösung zusetzen. Bei Gegenwart von nur $^1/_{100}$ mg Nitrat-Stickstoff entsteht dann eine rote Farbe, die in der Kälte langsam, in der Hitze schnell in orange und dann in goldgelb übergeht. Dies kann man zu einer quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure auf kolorimetrischem Wege verwerten (Lunge u. Lwoff, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 347; vergl. auch ebend. 1902, S. 1, 170 u. 241). Größere Mengen von Eisensalzen machen die Reaktion weniger empfindlich.

Alle erwähnten Reagentien zeigen sowohl Salpetersäure wie auch salpetrige Säure (Nitrosylschwefelsäure) an. Man kann jedoch die salpetrige Säure leicht für sich nachweisen, z. B. durch eine Mischung von Stärkelösung mit Jodzink, welche eine blaue Färbung hervorruft, und durch verschiedene organische Amine, welche mit salpetriger Säure entsprechende Azofarben geben (Grieß, Berl. Ber. **11**, 624). Von diesen sind die am meisten verwendeten: Metaphenylendiamin, welches mit 0,1 mg Salpetersäure in 1 Liter Wasser eine gelbe Färbung gibt, oder aber eine Kombination von Sulfanilsäure und α-Naphtylamin. Der Verfasser hat gezeigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666), daß man am besten die beiden, vorher in verdünnter Essigsäure gelösten Substanzen sofort mischt und diese Lösung für den Gebrauch vorrätig hält; wenn aus der Laboratoriumsluft Salpetrigsäure hineinkommt, so verrät sich dies durch Rotwerden des Reagens, welche Färbung man durch Schütteln mit Zinkstaub und Filtrieren wieder entfernen kann. Zum wirklichen Gebrauche erwärmt man die auf

Salpetrigsäure zu prüfende Lösung auf etwa 80° und setzt einige Kubikcentimeter des gemischten Reagens zu, worauf schon in ein bis zwei Minuten eine rote Färbung entsteht, wenn selbst noch weniger als ein Tausendstel Milligramm N_2O_3 vorhanden ist. Lösungen, welche zu viel Salpetrigsäure enthalten, geben nur eine gelbe Färbung. Um ein Reagens zu erhalten, welches beim Stehen nicht mißfarbig wird, kocht man ein wenig α-Naphtylamin mit einigen Kubikzentimetern Wasser, gießt die heiße Lösung vom Rückstande ab, mischt die Lösung mit verdünnter Essigsäure und setzt eine verdünnte essigsaure Lösung von Sulfanilsäure zu.

Selen wird durch die rote, bei Zusatz einer Lösung von Ferrosulfat besonders beim Erwärmen entstehende Farbe erkannt, die nach einiger Zeit in einen roten Niederschlag übergeht, oder auch durch schweflige Säure bei Gegenwart von 0,01 Proz., während Codein und Morphin, die man auch als Reagentien auf Selen empfohlen hat, nach Jouve (Chem. Centralbl. 1901, I, S. 1389) erst 0,5 Proz. Se anzeigen. Alle diese wirken nur auf selenige Säure, nicht auf Selensäure, während Acetylen schon 0,001 Proz. Se in beiden Formen durch Rotfärbung anzeigt. Ein wenig Salzsäure beschleunigt die Abscheidung des Selens, welches sich in der heißen Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst. Auch Orlow (Chem. Centralbl. 1901, I, S. 480) verwirft Codein und empfiehlt SO_2, besonders unter Erwärmen. 5 Tle H_2SO_4 mit 10 Tln. Wasser und 10 Tln. Lösung von SO_2 gibt sofort einen roten Niederschlag bei Anwesenheit von 0,3 Proz. Se, nach einigen Tagen mit 0,03 Proz. Se, beim Erwärmen schon nach einigen Stunden; selbst 0,003 Proz. gibt noch eine schwache Rosafärbung.

Rosenheim (Chem. Centralbl. 1901, II, S. 234) bespricht die Wirkung des Selens auf die gewöhnlichen Proben für Arsen.

Die an manchen Orten in der Fabrikation auftretende rote Färbung der Schwefelsäure rührt meist von einem minimen Gehalte von Selen her; sie tritt nur auf, wenn bei der Denitrierung ein Überschuß von SO_2 angewendet worden ist.

Die quantitative Bestimmung der in der Schwefelsäure enthaltenen Verunreinigungen wird am besten mit verschiedenen Teilen des Musters angestellt. Gewöhnlich werden folgende Körper in Beachtung gezogen. Blei bestimmt man durch Verdünnung der Säure, wenn sie konzentriert ist, mit ihrem eigenen Volum Wasser und dem doppelten Volum absoluten Alkohols, und Wägung des dann niedergeschlagenen $PbSO_4$. Eisen bestimmt man durch Reduktion mit reinem Zink und Titrieren mit Chamäleon, wobei jedoch natürlich beachtet werden muß, daß dieses auch auf SO_2, N_2O_3 u. s. w. einwirkt. Eine sehr bequeme kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Eisen in sehr kleinen Mengen habe ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 3, beschrieben; vergl. auch meine Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, S. 325. Arsen bestimmt man durch Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure mittels SO_2, Austreiben der letzteren durch CO_2 und Niederschlagen mit H_2S. Die Gegenwart von Blei, Antimon, Kupfer, Platin u. s. w. macht diese Bestimmung sehr kompliziert; vergl. McCay, Amer. Chem. Journ. 7, 6.

Wenn ziemlich viel Arsen vorhanden ist, so reduziert man wie oben durch SO_2, gefolgt von CO_2, neutralisiert mit Soda und titriert die As_2O_3 mit Jodlösung (Kisling, Chem. Ind. 1886, S. 137). Mehr darüber in meinen „Untersuchungsmethoden" I, S. 327.

Die flüchtigen Verunreinigungen bestimmt man wie folgt: Schweflige Säure, wenn sie überhaupt in bestimmbarer Menge vorhanden ist, kann durch eine Jodlösung nach Bunsens Methode bestimmt werden. Die Säuren des Stickstoffs (salpetrige, Untersalpetersäure, Salpetersäure) können nicht leicht in bestimmbarer Menge gleichzeitig mit schwefliger Säure vorhanden sein; ihre Menge ist dagegen sehr erheblich (bei Abwesenheit von schwefliger Säure) in Zwischenprodukten der Fabrikation („Nitrose") und die Bestimmungsmethoden dafür sind daher von großer Wichtigkeit. Auch in der Kammersäure und konzentrierteren Produkten findet sich viel öfter Salpetersäure und Salpetrigsäure, wenn auch in kleiner Menge, als schweflige Säure, und in diesem Falle ist die Bestimmung selbst kleiner Mengen von Wichtigkeit, weil diese beim Eindampfen der Säure in Platingefäßen sehr schädliche Wirkung äußern.

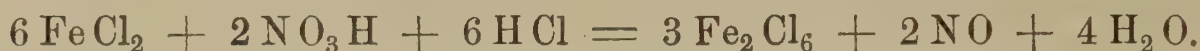
Stickoxyd, wie S. 181 gezeigt, löst sich in Schwefelsäure nur in äußerst geringer Menge, die man bei den Analysen meist vernachlässigen kann. In der Praxis wird man also namentlich bei den stärkeren Säuren auf das Stickoxyd gar keine Rücksicht zu nehmen brauchen, da es doch nicht in bestimmbarer Menge vorhanden sein kann, und kann sich auf die Bestimmung der eigentlichen Säuren des Stickstoffs beschränken. Von dieser wird man aber wieder nur auf salpetrige Säure und Salpetersäure Rücksicht zu nehmen brauchen; Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) spaltet sich ja bei Auflösung in Schwefelsäure in gleiche Moleküle Salpetersäure und Salpetrigsäure (vergl. S. 189 und 192). Salpetrigsäure als solche kommt nur in ziemlich verdünnter Schwefelsäure vor; in einigermaßen konzentrierter Säure existiert sie als Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(ONO)$ (vergl. oben S. 183 ff.). Die Lösung dieser Verbindung in Schwefelsäure verhält sich aber gegenüber oxydierenden Agentien und in den meisten anderen Beziehungen genau wie eine Lösung von salpetriger Säure, welche in der Tat bei Verdünnung mit Wasser daraus entsteht. Gewöhnlich wird dabei ein Teil der Salpetrigsäure in Stickoxyd und Salpetersäure zerlegt (S. 186), doch kann man, wie wir sehen werden, diesen störenden Vorgang bei der Analyse durch passende Vorsichtsmaßregeln vermeiden.

Zunächst hätten wir die Methoden zu besprechen, welche salpetrige und Salpetersäure gemeinschaftlich bestimmen, wobei man das Resultat als N_2O_3, N_2O_5 oder NO_3H u. s. w. nach Belieben berechnen kann; häufig wird es bei technischen Bestimmungen sogar auf NO_3Na umgerechnet, weil der Natronsalpeter das direkt angewendete Rohmaterial ist, auf dessen Verbrauch es wesentlich ankommt.

Von den vielen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden führe ich nur diejenigen an, welche für technische Zwecke Anwendung finden können.

Die Methode von Pelouze, modifiziert von Fresenius u. a., eignet sich zwar nur zur Bestimmung der Salpetersäure, wird aber auch bisweilen für ein Gemenge derselben mit salpetriger Säure benutzt, nachdem man die letztere

in Salpetersäure umgewandelt hat, z. B. durch Chlor, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat u. s. w. Sie beruht darauf, daß freie Salpetersäure das Eisenchlorür oder Ferrosulfat nach folgender Gleichung oxydiert:



$$6\,FeCl_2 + 2\,NO_3H + 6\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Es wird eine genau bekannte Menge Eisenchlorür genommen, und der durch obige Reaktion nicht in Anspruch genommene Überschuß desselben durch Kaliumpermanganat (oder nach Fresenius durch Kaliumbichromat) bestimmt. Diese Methode ist in der 2. Aufl., **1**, 159 bis 162 genau beschrieben, was jetzt fortfällt, da sie durch die weit bequemere Nitrometermethode verdrängt worden ist.

Eine andere Klasse von Methoden, welche auf der Wirkung der Ferrosalze auf Stickstoffsäuren beruhen, ist die zuerst von Schlösing vorgeschlagene und von vielen anderen abgeänderte. Bei diesen Methoden wird der Versuch in der Art durchgeführt, daß alle vorhandene Salpetrigsäure und Salpetersäure in Stickoxyd übergeführt wird, welches dann in verschiedener Art bestimmt wird; meist durch Messung seines Volumens als Gas. Dieses Verfahren wird sehr viel von Agrikulturchemikern angewendet, besonders in der zuerst von Grandeau vorgeschlagenen Abänderung. Baumann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 662) hat eine Tabelle zur Reduktion der Volume von NO auf Gewichte von N_2O_5 für verschiedene Temperaturen und Drucke berechnet. Für nitrose Schwefelsäure wird diese Methode kaum verwendet, da sie weit umständlicher als die unten zu beschreibende Nitrometermethode ist.

Eine größere Zahl von Methoden beruht auf der Reduktion der Stickstoffsäuren zu Ammoniak durch Zink, Eisen oder beide zusammen. Alle früheren Formen dieser Methode sind durch die von Ulsch eingeführte verdrängt worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 241; meine Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, S. 275), die für Analyse des Natriumnitrats viel gebraucht wird, jedoch kaum für die Bestimmung der Säuren des Stickstoffs in der Schwefelsäure.

Das nitrometrische Verfahren zur Bestimmung der gesamten Stickstoffsäuren in der Schwefelsäure (wie auch zur Analyse des Natronsalpeters, S. 80, des Nitroglycerins und für viele andere Zwecke) ist begründet auf die von Walter Crum (Phil. Mag. **30**, 426) entdeckte Reaktion. Es besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz in Gegenwart einer größeren Menge von starker Schwefelsäure mit Quecksilber schüttelt, wodurch alle Stickstoffsäure in Stickoxyd, NO, übergeht, dessen Volum man nach gasometrischen Methoden mißt. Crums Verfahren war schon hier und da zur Bestimmung von Nitraten angewendet worden, z. B. von Frankland und Armstrong, und war für Nitrose speziell von G. E. Davis empfohlen worden (Chem. News **37**, 45). Es war aber namentlich von den technischen Chemikern sehr wenig beachtet worden, da es in der damaligen Gestalt, wo immer mit einer Quecksilberwanne gearbeitet wurde, schwerfällig und kostspielig und dabei infolge der schwierigen Handhabung keineswegs zuverlässig war. Der Verfasser hat (Berl. Ber. **11**, 436) dieses Verfahren aufgenommen und dasselbe

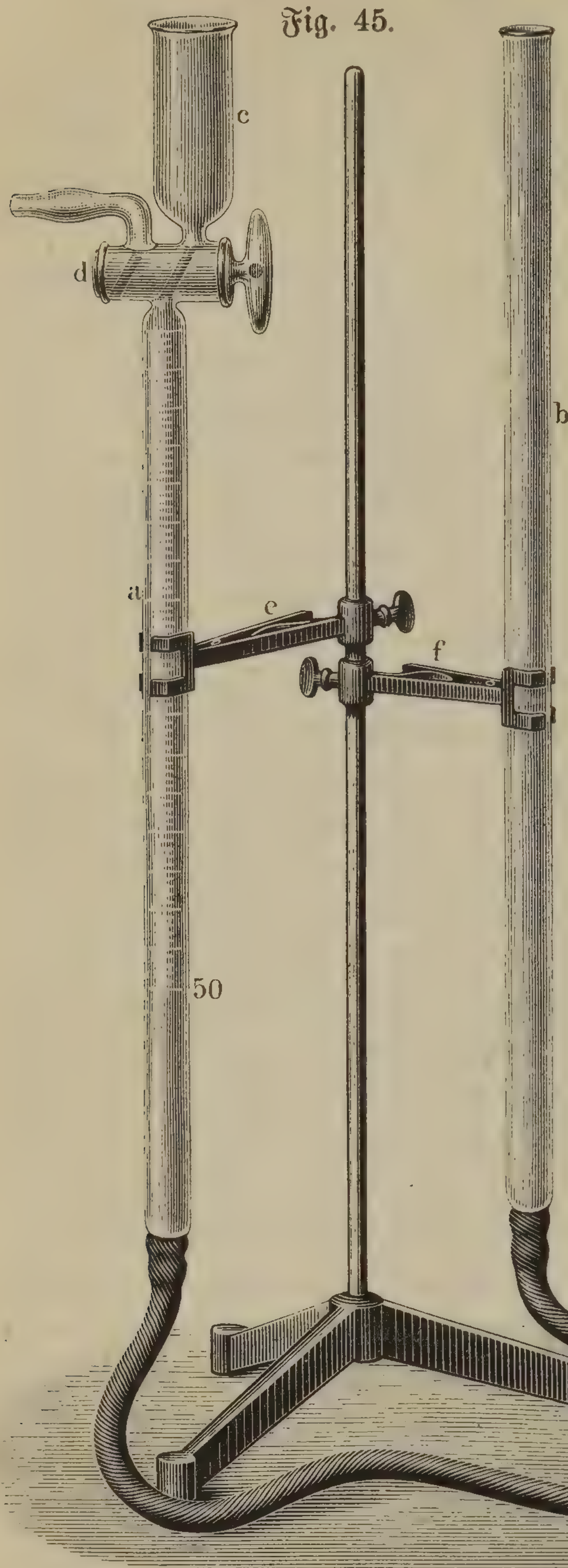
allgemeiner brauchbar gemacht, indem er einmal durch Fundamentalversuche seine Genauigkeit für die hier vorliegenden Fälle nachwies, und indem er zweitens einen besonderen Apparat dafür konstruierte, dessen Handhabung äußerst leicht und einfach ist. Dieses Instrument, welches seitdem eine große Anzahl verschiedener Anwendungen in der gasometrischen und gasvolumetrischen Analyse gefunden hat, ist das „Nitrometer“ genannt worden. Es wird für verschiedene Zwecke von verschiedener Gestalt gemacht (vergl. z. B. S. 80); das für Analyse von Nitrose bestimmte hat die in Fig. 45 gezeichnete Gestalt[1]) (a. S. 220).

Sein Hauptteil ist ein in $^1/_{10}$ ccm geteiltes, etwas über 50 ccm fassendes Rohr *a*. Unten ist es spitz ausgezogen; oben endigt es in einen Trichter *c*, welcher mit dem Inneren des Rohres durch einen Dreiweghahn *d* kommuniziert; sein Schlüssel hat nämlich eine Bohrung, durch welche der Trichter mit dem Meßrohre kommuniziert, und eine andere Bohrung, durch welche man den Inhalt des Nitrometers nach außen austreten lassen kann. Die Teilung des Meßrohres beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten. Das Meßrohr *a* sitzt in einer Klammer *e*, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr ausheben kann. Eine andere, an demselben Stative gleitende Klammer *f* trägt ein einfaches cylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr *b* von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser wie das Meßrohr; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben. Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man das Niveaurohr *b* so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn *d* steht, und gießt bei offenem Hahn Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter *c* eindringen will; da es von unten in *a* einfließt, so wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schließt dann den Hahn *d*, wobei kein Quecksilber in dem Trichter zurückbleiben darf, stellt *b* tiefer und läßt nun die zu prüfende Säure in den Trichter *c* laufen, wobei man eine genaue Pipette anwenden muß; natürlich muß man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, daß das Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure danach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *d* kann man die Säure in *a* einlaufen lassen, ohne Luft mitzureißen, und spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit konzentrierter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht rätlich, mehr als 8 bis 10 ccm Säure in dem Apparate zu haben; es ist viel besser, wenn man weniger, z. B. 4 bis 5 ccm im ganzen, anwendet; jedenfalls aber muß ein Überschuß von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaktion gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Öffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwickelung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Salpetersäure erst nach einigem

[1]) Seit der Veröffentlichung meines oben erwähnten Aufsatzes haben Campbell, Davis, Dupont u. a. dem meinigen sehr ähnliche Apparate beschrieben, wofür sie meinen Namen „Nitrometer“ angenommen haben, von denen aber keiner die sämtlichen Vorzüge meines Instrumentes vereinigt.

Schütteln. Nach ein bis zwei Minuten langem Schütteln (fünf Minuten sind sehr selten nötig) ist die Reaktion beendigt. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es einige Zeit, ehe die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich, wenn nur nicht zu verdünnte Säure in den Apparat kommt, was durchaus zu vermeiden ist; ohnehin muß man doch zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, daß es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 mm Säurehöhe je 1 mm Quecksilberhöhe. Man kann sich nach erfolgter Ablesung leicht überzeugen, ob die richtige Kompensation für die Höhe der Säureschicht gemacht worden ist oder nicht. Man bringt einen Tropfen Säure in den Trichter *c* und öffnet den Hahn *d* sehr vorsichtig ein wenig. Wird die Säure eingesaugt, so ist zu wenig Druck gegeben worden, und umgekehrt. Das Volum des Stickoxyds läßt sich leicht bis auf $^1/_{20}$ ccm ablesen; es wird auf 0° und 760 mm Druck reduziert und daraus nun der Gehalt der Säure berechnet. Jedes Kubikzentimeter bei 0° und 760 mm gemessenen Stickoxyds entspricht 1,343 mg NO, oder 1,701 mg N_2O_3, oder 2,417 mg N_2O_5, oder 4,521 mg NO_3K, oder 3,805 mg NO_3Na. Es ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure zu bestimmen, sondern beide werden immer zusammen in NO umgewandelt.

Fig. 45.



Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn *d* so, daß das Innere des Meßrohres *a* mit dem seitlichen Röhrchen kommuniziert, und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilbersulfat getrübt ist, heraus. Wenn das Quecksilber ebenfalls

auszutreten anfängt, schließt man den Hahn, und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet.

Bei Gegenwart von irgend erheblicheren (durch Geruch wahrnehmbaren) Mengen von schwefliger Säure ist es besser, der Säure etwas gepulvertes Kaliumpermanganat zuzusetzen, von dem jedoch irgend größerer Überschuß vermieden werden muß.

Die zuerst konstruierten Nitrometer waren mit einem Dreiweghahn nach der Konstruktion von Cl. Winkler versehen, welcher eine Quer- und eine Längsbohrung besitzt; neuerdings werden jedoch andere Hähne, die Greiner-Friedrichsschen oder die Geißler-Mieschersschen vorgezogen, welche viel leichter zu handhaben und dem Lecken weniger ausgesetzt sind; die Zeichnung Fig. 45 zeigt einen Greiner-Friedrichsschen „Patenthahn".

Bayley behauptet, man müsse die Säure im Nitrometer bei Beendigung des Versuches verdünnen, um das von der Schwefelsäure absorbierte Stickoxyd auszutreiben, sonst begehe man einen Irrtum im Betrage von etwa 0,5 ccm. Der Verfasser hat gezeigt, daß dies unrichtig ist, insofern als in der im Nitrometer enthaltenen Säure keine meßbare Menge Stickoxyd aufgelöst ist (Berl. Ber. 1885, S. 1391 und 1886, S. 111). Bayley konnte dies nicht in Abrede stellen, behauptete aber nun, daß das in der Säure aufgelöste Ferrosulfat

Kubikzentimeter NO	N		NO		N_2O_3	
	a	b	a	b	a	b
1	0,627	0,0366	1,343	0,0785	1,701	0,0995
2	1,254	0,0732	2,686	0,1570	3,402	0,1990
3	1,881	0,1098	4,029	0,2355	5,103	0,2985
4	2,508	0,1464	5,372	0,3140	6,804	0,3980
5	3,135	0,1830	6,715	0,3925	8,506	0,4975
6	3,762	0,2196	8,058	0,4710	10,206	0,5970
7	4,389	0,2562	9,401	0,5495	11,907	0,6965
8	5,016	0,2928	10,744	0,6280	13,608	0,7960
9	5,643	0,3294	12,087	0,7065	15,309	0,8955

Kubikzentimeter NO	NO_3H		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.		$NaNO_3$	
	a	b	a	b	a	b	a	b
1	2,820	0,1648	5,331	0,3116	4,570	0,2671	3,805	0,2225
2	5,640	0,3296	10,662	0,6232	9,140	0,5342	7,610	0,4450
3	8,460	0,4944	15,993	0,9348	13,711	0,8013	11,415	0,6675
4	11,280	0,6592	21,324	1,2464	18,282	1,0684	15,220	0,8900
5	14,100	0,8240	26,655	1,5580	22,852	1,3355	19,025	1,1125
6	16,920	0,9888	31,986	1,8696	27,423	1,6026	22,830	1,3350
7	19,740	1,1536	37,317	2,1812	31,993	1,8697	26,635	1,5575
8	22,560	1,3184	42,648	2,4928	36,564	2,1368	30,440	1,7800
9	25,380	1,4832	47,979	2,8044	41,134	2,4039	34,245	2,0025

als Lösungsmittel für NO dienen könne. Hierauf erwiderte der Verfasser (Chem. News 1886, 53, 289), daß die in käuflicher Säure enthaltene Eisenmenge nie zu einem meßbaren Irrtum der Art führen könne, um so mehr, als das Eisen in Form von Ferrisulfat zugegen sein muß.

Das abgelesene Volum des Stickoxyds wird, nach Reduktion auf 0° und 760 mm Druck, durch vorstehende Tabellen auf Gewichtsmengen von Stickstoff oder dessen Verbindungen reduziert, wobei die Spalten a immer Milligramme, die Spalten b Gewichtsprozente bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° B. zur Prüfung bedeuten.



Fig. 46.

Trotz der großen Bequemlichkeit, Schnelligkeit und Genauigkeit der nitrometrischen Bestimmung der Stickstoffsäuren haben anfangs viele Chemiker es unterlassen, diese Methode anzuwenden, weil ihnen die unvermeidliche Umrechnung des abgelesenen Gasvolumens auf 0° und 760 mm Druck zu langwierig war. Zur Beseitigung dieses Übelstandes hat der Verfasser Tabellen berechnet, welche durch je eine einzige Ablesung die Reduktion jedes Volums von 0 bis 100 für beliebige Temperaturen auf 0°, und für beliebige Drucke auf 760 mm gestatten. Diese Tabellen sind im Anhange zu der 1. Aufl. d. W., in meinem „Taschenbuch für die Sodafabrikation u. s. w.", im Chemikerkalender u. s. w. abgedruckt und sind auch zum Gebrauche in Plakatform bei Fr. Vieweg u. Sohn besonders herausgegeben worden. Andere, wenig mehr Zeit erfordernde Tabellen finden sich an vielen anderen Orten. Wir sehen hier davon ab, diese Tabellen wiederzugeben, um so mehr als ein von dem Verfasser erfundener Apparat, das „Gasvolumeter" (Berl. Ber. 1890, S. 440; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 139), alle und jede Berechnungen und Tabellen zur Reduktion von Gasvolumen auf 0° und 760 mm Druck unnötig gemacht hat.

Dieses Instrument besteht, wie es Fig. 46 zeigt, aus drei Glasröhren, alle durch starke Kautschukröhren mit einem Dreischenkelrohr *D* verbunden, und

in starken Federklammern auf- und abschiebbar. Das Rohr *A* ist daß Meßrohr, *B* das Reduktionsrohr, *C* das Niveaurohr. *A* ist in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt und enthält gewöhnlich 50 ccm; wenn größere Gasvolume zu messen sind, gibt man ihm dieselbe Gestalt wie *B*, wo es dann 60 oder 100 ccm in dem oberen, weiteren Teile und noch 30 oder 40 ccm, geteilt in $^1/_{10}$, in dem unteren, engeren Teile enthält. Man kann auch Instrumente verwenden, die unter dem Hahne eine enge Röhre mit Teilung von 1 bis 30 oder 1 bis 40 ccm, dann eine Erweiterung und darunter wieder eine Verengerung haben, welche letztere die Teilung von 100 bis 140 ccm trägt; solche Instrumente lassen sich gleich gut für Messung von kleinen und großen Gasvolumen (also für Nitrose ebenso gut wie für Salpeter) verwenden. Das Reduktionsrohr *B* enthält 100 ccm in dem oberen und weitere 30 ccm, geteilt in $^1/_{10}$, in dem unteren Teile. Dieses Rohr wird in folgender Weise ein für allemal eingestellt. Nachdem man den Apparat zusammengestellt und teilweise mit Quecksilber gefüllt hat, beobachtet man die Temperatur durch ein dicht bei *B* aufgehängtes Thermometer und das Barometer[1]) und berechnet nach der bekannten Formel: $\frac{(273 + t)\,760}{273 \times b}$ (wo t die Temperatur in ^{0} C., b den Barometerstand in Millimetern bedeutet), welches das Volum von 100 ccm trockener Luft unter den bestehenden atmosphärischen Bedingungen sein würde. (Natürlich kann man statt obiger Formel irgend eine der bekannten Tabellen für diesen Zweck benutzen.) Es sei z. B. $t = 20^0$, $b = 750$ mm. In diesem Falle würden 100 ccm trockene Luft das Volum 108,8 einnehmen. Wir stellen jetzt die Röhren *B* und *C* so, während der Hahn *f* offen steht, daß das Quecksilberniveau in *B* auf 108,8 steht, während es natürlich in *C* auf gleicher Höhe steht. Schon vorher ist ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure in den Luftraum von *B* eingeführt worden, jedoch nicht so viel, daß die Säure über den Quecksilbermeniskus reicht, was beim Ablesen stören würde. Wir müssen dies tun, weil wir später die Gase im trockenen Zustande messen wollen. (In dem sonst häufigeren Falle, daß das Instrument zur Messung von feuchten Gasen bestimmt ist, führt man statt der Schwefelsäure einen Tropfen Wasser in das Rohr *B* ein, und zieht bei der Berechnung von dem Barometerdruck die der herrschenden Temperatur entsprechende Wasserdampfspannung ab.) Jetzt schließt man den Hahn *f* und macht ihn sicher dagegen, daß später Luft ein- oder austreten kann. Noch sicherer ist es, statt eines Hahnes ein Kapillarrohr anzuwenden, welches man mit einer kleinen Flamme zuschmilzt, nachdem man ein durchbohrtes Stück Asbestpappe über die Spitze von *B* geschoben hat, um eine Ausdehnung der Luft darin während des Zuschmelzens zu verhüten. Am bequemsten ist der von mir konstruierte, mit Quecksilber gedichtete „Becherhahn"-Verschluß, siehe meine Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden I, S. 131.

---

[1]) Der Apparat kann selbst als Barometer dienen, indem man das Rohr *C* so weit senkt, bis das Quecksilber in *A* unterhalb des Hahnes tritt, und dann den Vertikalstand des Quecksilberniveaus in *A* und *C* mißt. Natürlich darf in *A* keine Spur Luft enthalten sein.

Es ist nun klar, daß jedesmal, wenn man das Niveaurohr *C* so weit hebt, daß das Quecksilber in *B* auf den Punkt 100 steigt, die Luft in *B* auf das Volum komprimiert ist, welches sie bei 0° und 760 mm einnimmt, unabhängig von den zufällig existierenden Temperatur- und Luftdruckverhältnissen. Wenn wir nun in dem Rohre *A* ein gewisses Gasvolum entwickelt oder ein solches aus einem anderen Gefäße nach *A* übergeführt haben, und die Stellung der drei Röhren so anordnen, daß das Quecksilber in *B* auf 100 und dasjenige in *A* genau auf demselben Niveau wie in *B* steht, so steht augenscheinlich das Gas in *A* unter demselben Drucke wie in *B*, und wenn die Temperaturen von *A* und *B* gleich sind (was bei Nahestellung der Röhren angenommen werden kann), so wird das Gas in *A* ganz ebenso wie das in *B* auf das Volum komprimiert sein, welches es bei 0° und 760 mm Druck einnehmen würde. Somit gibt die Ablesung in *A* sofort das korrigierte Volum, ohne daß man Thermometer und Barometer zu beobachten, oder irgend welche Berechnungen oder Tabellen zu benutzen hätte.

Das Rohr *A* könnte ein gewöhnliches Nitrometer sein; aber es ist entschieden vorzuziehen, dieses Rohr nur als Meßrohr zu benutzen und es somit immer rein und trocken zu halten, während man die eigentliche nitrometrische Operation in dem Hilfsapparat *EF* vornimmt. *E* ist ein nicht eingeteiltes „Schüttelgefäß" von 100 bis 150 ccm Inhalt, durch ein starkes Kautschukrohr mit dem Niveaurohr *F* verbunden. Das Gefäß *E* besitzt oben den gewöhnlichen Dreiweghahn und Becher *c*. Das Seitenröhrchen *a* kann man durch eine kleine aufgeschliffene Kappe *b* oder eine Kautschukkappe schließen. Ehe man die Operation beginnt, hebt man das Rohr *F* so weit, daß das Quecksilber eben aus *a* austritt; man setzt dann die Kappe *b* an und schließt den Hahn *c*. Nun führt man die Nitrose (oder Lösung von Natriumnitrat, vergl. S. 80) durch *c* ein, indem man *F* vorsichtig herunterzieht, so daß nur die Flüssigkeit, aber keine Luft in das Innere von *E* gelangt; hierauf wäscht man den Becher *c* mit starker Schwefelsäure nach, schließt den Hahn und schüttelt *E* heftig, bis die Zersetzung zu Ende ist und kein NO mehr abgegeben wird. Die Kappe *b* verhütet dabei, daß das Quecksilber im Röhrchen *a* während des Schüttelns herausgeschleudert wird. Nun läßt man abkühlen und bringt die Röhren dann in die in der Figur gezeigte Stellung, so daß die Röhrchen *a* und *d* fast zusammenstoßen. Schon vorher hatte man ein kurzes Stückchen Kautschukrohr über *d* gestreift und durch Heben von *C* das Quecksilber an das Ende von *d* gedrängt. Nun nimmt man die Kappe *b* ab und steckt *a* in das kurze Kautschukrohr, bis die Enden der Glasröhrchen *a* und *d* aufeinander stoßen. Jetzt senkt man *C*, hebt *F* (wie in der Zeichnung), und öffnet den Hahn *c* vorsichtig, wie auch *e*. Das Gas wird dann von *E* nach *A* hinübertreten; in dem Augenblicke, wo die Schwefelsäure in die Bohrung von *e* eintritt, aber ehe sie in das Innere von *A* gelangt, schließt man *e* ab. Jetzt liest man wie oben beschrieben ab; den Apparat *EF* kann man jederzeit abnehmen und nach Bedarf reinigen.

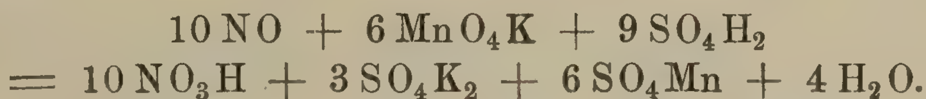
Die abgelesenen Stickoxydvolume in *A* kann man nach den S. 221 gegebenen Tabellen in Gramm N_2O_3 oder $NaNO_3$ u. s. w. umrechnen. Wenn man Salpeter zu analysieren hat, so zeigt jedes Kubikzentimeter 3,805 mg

$NaNO_3$ an; wenn man daher für den Versuch 0,3805 g $NaNO_3$ anwendet, so zeigt die Zahl der Kubikzentimeter NO sofort den Prozentgehalt an $NaNO_3$. Bei der Untersuchung von Nitrose wird meist die angewendete Menge nicht gewogen, sondern mit einer Pipette abgemessen, und man muß dann zur Reduktion auf Gewichtsprozente die Resultate mit dem spezifischen Gewicht der Säure dividieren. Wenn das spez. Gew. 60° B., d. h. sehr nahe an 1,7 ist, so ist dies unnötig; denn in diesem Falle liefert eine 1 ccm-Pipette 1,70 g Säure ab, und da jedes Kubikzentimeter NO 0,0017 N_2O_3 anzeigt, so bedeutet die Zahl der entwickelten Kubikzentimeter NO unmittelbar Zehntelprozente N_2O_3 in der Nitrose.

Wir wenden uns nun zu den in Schwefelsäurefabriken angewendeten Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure für sich (d. h. natürlich auch der in Nitrosylschwefelsäure umgewandelten), wofür zwar auch verschiedene Wege eingeschlagen werden können, was aber in unserem Falle stets durch Oxydationsmethoden geschieht.

Unter allen diesen analytischen Methoden ist sowohl die bequemste als auch zugleich die genaueste diejenige mit Kaliumpermanganat (Chamäleon), welche zuerst von Feldhaus vorgeschlagen worden ist; auch für wissenschaftliche Zwecke gibt es, bei Abwesenheit anderer oxydierbarer Körper und bei richtiger Ausführung, keine schärfere Bestimmungsmethode für salpetrige Säure und Nitrite als die mit Chamäleon.

Schon das Stickoxyd wird durch dieses Reagens nach folgender Gleichung oxydiert:

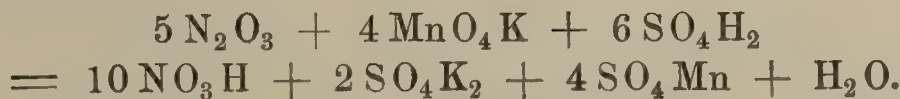


$$10\,NO + 6\,MnO_4K + 9\,SO_4H_2$$
$$= 10\,NO_3H + 3\,SO_4K_2 + 6\,SO_4Mn + 4\,H_2O.$$

Demnach wird die halbnormale Lösung von Chamäleon, welche per Kubikzentimeter 0,004 g O entspricht, für jedes Kubikzentimeter 0,005 NO zeigen.

Man kann also auf der einen Seite durch dieses Reagens das Stickoxyd quantitativ bestimmen, andererseits aber würde das Stickoxyd die Bestimmung der salpetrigen Säure ungenau machen, wenn es gleichzeitig vorhanden wäre, was glücklicherweise in der Schwefelsäure nicht der Fall ist (S. 181).

Die salpetrige Säure selbst oxydiert sich durch Chamäleon nach folgender Gleichung:



$$5\,N_2O_3 + 4\,MnO_4K + 6\,SO_4H_2$$
$$= 10\,NO_3H + 2\,SO_4K_2 + 4\,SO_4Mn + H_2O.$$

Früher ließ man allgemein die Permanganatlösung in die Nitrose einlaufen, was jedoch, wie ich gezeigt habe, ganz ungenau ist, weil dabei viel salpetrige Säure in NO und HNO_3 übergeht.

Brauchbare Resultate erhält man jedoch, wie ich gezeigt habe, wenn man ein bestimmtes Volum Chamäleon nimmt, und die Nitrose ganz allmählich unter öfterem Schütteln aus einer Bürette in das Chamäleon einfließen läßt, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist. Bei gewöhnlicher Temperatur muß dies sehr langsam geschehen, sonst werden die Resultate unrichtig, weil bei sehr ver-

dünnten Lösungen die Wirkung des Permanganats auf die salpetrige Säure nicht augenblicklich eintritt. Wenn man aber bei etwa 30 bis 40° arbeitet, so oxydiert sich die salpetrige Säure sofort und vollständig, ausschließlich auf Kosten des Permanganats, und kann somit dadurch genau gemessen werden; die Salpetersäure hat bekanntlich im verdünnten Zustande keine Wirkung auf Chamäleon. Wenn man mit konzentrierter Schwefelsäure arbeitet, so wird diese Temperatur ohne künstliche Erwärmung eintreten; anderenfalls erwärmt man die (jedenfalls zu verdünnende) Chamäleonlösung vorher, etwa durch Zusatz von 100 ccm lauwarmen Wassers. Zuweilen entsteht, namentlich wenn man etwas zu sehr erwärmt, beim Titrieren ein brauner Niederschlag von Mangandioxydhydrat; aber beim weiteren Zusatz von Säure verschwindet dieser wieder, die rosenrote Farbe tritt wieder ein, und das Endergebnis ist ganz ebenso genau wie in den Fällen, wo keine solche Ausscheidung stattgefunden hatte.

Bei der Untersuchung von Kammersäure darf man höchstens 5 ccm halbnormales Chamäleon anwenden, weil sonst eine gar zu große Menge von Säure zu dessen Entfärbung verbraucht wird. Für Nitrose vom Gay-Lussacturme darf man bis 50 ccm Chamäleon nehmen. Nennt man die Menge des Chamäleons (in Kubikzentimetern) x, und die verbrauchten Kubikzentimeter der nitrosen Säure y, so ist die in einem Liter der Säure vorhandene Menge von $N_2O_3 = \frac{9,5\,x}{y}$; berechnet als $HNO_3 = \frac{15,75\,x}{y}$, oder als $NaNO_3 = \frac{21,25\,x}{y}$.

Die Tabelle S. 227 f. erspart die Rechnung für den Fall, daß $x = 50$. Die Spalte y gibt die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter von Nitrose, a immer den Gehalt in Gramm pro Liter, b Gewichtsprozente bei Säure von 60° B. (71° D.). (Für andere Konzentrationen berechnet man die Gewichtsprozente aus der Spalte a, indem man deren Zahlen mit 10 × dem spezifischen Gewicht der Säure dividiert.)

Bei Gegenwart von anderen oxydierbaren Körpern, wie schweflige Säure, Eisenoxydulsalzen, organischen Substanzen u. a. m., sind alle Oxydationsmethoden, sei es die mit Chlorkalk oder mit chromsaurem Kali oder mit Chamäleon, natürlich ungenau. Für gewöhnlich schaden diese Verunreinigungen jedoch sehr wenig, weil sie in zu geringer Menge vorhanden sind; namentlich da, wo größere Mengen von salpetriger Säure zu bestimmen sind, wie in der Gay-Lussac-Turmsäure, ist für die Zwecke der Fabrikationskontrolle die Chamäleonmethode vollkommen hinreichend. Nur arsenige Säure kommt unter den oxydablen Körpern in solchen Mengen vor, daß sie quantitativ ins Gewicht fällt, aber auch diese nur sehr wenig in der „Nitrose“, wo sie zum großen Teile in Arsensäure übergegangen ist.

Die Bestimmung von salpetriger Säure kann auch durch Anilin oder Sulfanilsäure geschehen, welches dadurch in ein Diazobenzolsalz verwandelt wird, wobei der Endpunkt der Reaktion durch Jodkaliumstärke angezeigt wird. Diese schon lange vorher den Farbenfabriken bekannte Methode ist von Green und Rideal (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 633) als neu ver-

Verbrauchte Säure	N_2O_3		NO_3H		NO_3Na		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
y ccm	g im l	Gew.-Proz.	g im l	Gew.-Proz.	g im l	Gew.-Proz.	g im l	Gew.-Proz.	g im l	Gew.-Proz.
10	47,5	2,80	78,8	4,62	106,2	6,22	148,9	8,91	127,7	7,48
11	43,2	2,54	71,6	4,20	96,5	5,65	135,3	7,92	116,0	6,80
12	39,6	2,33	65,7	3,85	88,5	5,18	124,2	7,27	106,4	6,23
13	36,5	2,15	60,6	3,55	81,7	4,78	114,5	6,70	98,2	5,75
14	34,0	2,00	56,2	3,28	75,9	4,44	106,0	6,20	90,9	5,31
15	31,7	1,86	52,5	3,07	70,8	4,14	97,3	5,80	85,0	4,97
16	29,5	1,74	49,3	2,89	66,4	3,91	93,2	5,45	79,9	4,68
17	27,9	1,64	46,3	2,71	62,5	3,65	87,5	5,12	75,0	4,39
18	26,4	1,55	43,7	2,56	59,0	3,45	82,6	4,84	70,8	4,15
19	25,0	1,47	41,5	2,43	55,9	3,27	78,4	4,58	67,2	3,95
20	23,7	1,38	39,3	2,30	53,1	3,11	74,3	4,34	63,7	3,73
21	22,6	1,33	37,5	2,19	50,6	2,96	70,9	4,14	60,7	3,55
22	21,6	1,27	35,7	2,09	48,3	2,82	67,5	3,95	57,8	3,39
23	20,6	1,21	34,2	2,00	46,3	2,71	64,6	3,77	55,3	3,24
24	19,8	1,17	32,8	1,92	44,4	2,60	62,0	3,62	53,0	3,11
25	19,0	1,12	31,5	1,84	42,5	2,49	59,4	3,47	51,0	2,98
26	18,3	1,08	30,3	1,77	40,8	2,39	57,1	3,33	49,0	2,87
27	17,6	1,03	29,1	1,71	39,4	2,30	55,0	3,23	47,3	2,76
28	17,0	1,00	28,1	1,64	38,0	2,22	53,0	3,10	45,5	2,66
29	16,4	0,96	27,1	1,58	36,7	2,15	51,1	2,98	44,0	2,57
30	15,8	0,93	28,3	1,54	35,5	2,08	49,6	2,91	42,5	2,49
31	15,3	0,90	25,5	1,49	34,3	2,01	48,2	2,82	41,3	2,42
32	14,8	0,87	24,6	1,44	33,3	1,95	46,5	2,72	40,0	2,34
33	14,4	0,85	23,9	1,40	32,3	1,89	45,0	2,64	38,6	2,27
34	13,9	0,82	23,2	1,36	31,3	1,84	43,7	2,56	37,5	2,20
35	13,6	0,80	22,5	1,32	30,4	1,78	42,5	2,49	36,5	2,13
36	13,2	0,78	21,9	1,28	29,5	1,73	41,3	2,42	35,5	2,07
37	12,8	0,75	21,3	1,25	28,7	1,68	40,3	2,36	34,5	2,02
38	12,5	0,73	20,7	1,21	28,0	1,64	39,3	2,28	33,5	1,96
39	12,2	0,72	20,2	1,18	27,3	1,60	38,2	2,23	32,7	1,91
40	11,9	0,70	19,7	1,15	26,6	1,56	37,2	2,17	31,8	1,86
41	11,6	0,68	19,2	1,12	25,9	1,52	36,3	2,12	31,1	1,81
42	11,3	0,66	18,8	1,10	25,3	1,48	35,5	2,08	30,4	1,78
43	11,0	0,65	18,3	1,07	24,7	1,45	34,5	2,02	29,7	1,74
44	10,8	0,63	17,9	1,05	24,2	1,42	33,8	1,98	29,0	1,70
45	10,6	0,62	17,5	1,02	23,6	1,38	33,1	1,93	28,3	1,66

Verbrauchte Säure	N_2O_3		NO_3H		NO_3Na		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
y ccm	g im l	Gew. Proz.	g im l	Gew.-Proz.	g im l	Gew.-Proz.	g im l	Gew.-Proz.	g im l	Gew.-Proz.
46	10,4	0,61	17,1	1,00	23,1	1,35	32,3	1,89	27,6	1,62
47	10,1	0,59	16,8	0,98	22,6	1,32	31,7	1,85	27,1	1,59
48	9,9	0,58	16,4	0,96	22,2	1,30	31,0	1,81	26,6	1,56
49	9,7	0,57	16,1	0,94	21,7	1,27	30,3	1,78	26,0	1,53
50	9,5	0,56	15,8	0,925	21,3	1,25	29,8	1,74	25,6	1,50
55	8,6	0,50	14,4	0,835	19,3	1,13	27,2	1,58	23,3	1,35
60	7,9	0,46	13,1	0,765	17,7	1,04	24,6	1,44	21,2	1,24
65	7,3	0,43	12,1	0,705	16,4	0,96	22,8	1,33	19,6	1,14
70	6,8	0,40	11,2	0,655	15,2	0,89	21,0	1,23	18,0	1,06
75	6,3	0,37	10,5	0,615	14,15	0,827	19,8	1,16	17,05	1,00
80	5,9	0,35	9,85	0,575	13,3	0,778	18,6	1,09	15,9	0,93
85	5,6	0,33	9,2	0,538	12,5	0,730	17,4	1,02	15,1	0,87
90	5,3	0,31	8,7	0,510	11,8	0,692	16,4	0,965	14,1	0,825
95	5,0	0,29	8,3	0,485	11,2	0,655	15,6	0,915	13,5	0,785
100	4,7	0,28	7,9	0,462	10,6	0,620	14,9	0,875	12,8	0,75

öffentlicht worden. Nach zahlreichen, in des Verfassers Laboratorium angestellten Versuchen ist diese in Farbenfabriken häufig noch angewendete Methode, welche übrigens viel umständlicher als die Chamäleonmethode ist, für den allgemeinen Gebrauch nicht zu empfehlen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 629 und 1902, S. 169). In Schwefelsäurefabriken kommt sie wohl nie in Anwendung.

Quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen von salpetriger Säure auf kolorimetrischem Wege (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 348). Hierzu eignet sich das Reagens von Grieß in der von mir angegebenen Modifikation, die schon oben S. 215 erwähnt ist. Man bereitet es, wie folgt: 0,1 g weißes α-Naphtylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm Wasser aufgelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer Essigsäure gesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser zugefügt und die Lösung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Ganz schwach rosenrote Färbung derselben ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 ccm auf 50 ccm der zu prüfenden Lösung nicht mehr wahrnehmbar ist; wenn sich das Reagens später stärker färbt, so kann man dies durch Schütteln mit Zinkstaub und Filtrieren beseitigen. 1 ccm des Reagens zeigt $^1/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser durch eine nach zehn Minuten eintretende Rosafärbung deutlich an. Starke Mineralsäuren erschweren oder verhindern die Färbung; man setzt in diesem Falle eine größere Menge reines Natriumacetat zu, welches die freie Mineralsäure abstumpft.

Zum quantitativen Gebrauche bereitet man sich eine Normallösung aus 0,0493 g reinem Natriumnitrit (= 10 mg N) in 100 ccm reinem Wasser und setzt hiervon 10 ccm tropfenweise zu 90 ccm reiner Schwefelsäure, so daß diese Lösung nun im Kubikzentimeter $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff in vollkommen stabiler Form enthält. Man gibt nun in zwei parallele Kalorimetercylinder je 1 ccm des Grieß-Lungeschen Reagens, dazu 40 ccm Wasser, dann etwa 5 g festes Natriumacetat und setzt in dem einen der Cylinder 1 ccm der Normallösung, in dem anderen 1 ccm der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch und wartet fünf bis zehn Minuten, worauf man die Farbenintensität vergleichen kann. Bei ungleicher Färbung verdünnt man die stärker gefärbte Lösung, bis man auf den gleichen Farbton bei Durchsicht durch gleich dicke Schichten kommt, und berechnet aus der Verdünnung den Gehalt an Nitritstickstoff.

Minime Mengen von Salpetersäure können ebenfalls durch das von mir und Lwoff in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 347 beschriebene kalorimetrische Verfahren mit Brucin mittels der bei 70° eintretenden gelben Färbung bestimmt werden. Meist wird die Salpetersäure in Schwefelsäure nur indirekt bestimmt, indem man mittelst des Nitrometers (S. 219 ff.) den Gesamtstickstoff und mittels der Permanganatmethode (S. 225) den Salpetrigsäurestickstoff ermittelt.

Viertes Kapitel.

Die Darstellung der schwefligen Säure.

A. Verbrennung von Rohschwefel.

Schon im historischen Teile (S. 6) ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß ein wichtiger Fortschritt in der Schwefelsäurefabrikation eintrat, als man die periodische Verbrennung von Schwefel innerhalb der Schwefelsäurekammern durch eine kontinuierliche Arbeit in besonderen, an die Bleikammer angebauten Apparaten vornahm. Dies führte dann dazu, den Verbrennungsofen für den Schwefel vollständig von der Kammer abzulösen und die in ihm erzeugten Gase durch einen Kanal oder Schornstein in die Kammern einströmen zu lassen.

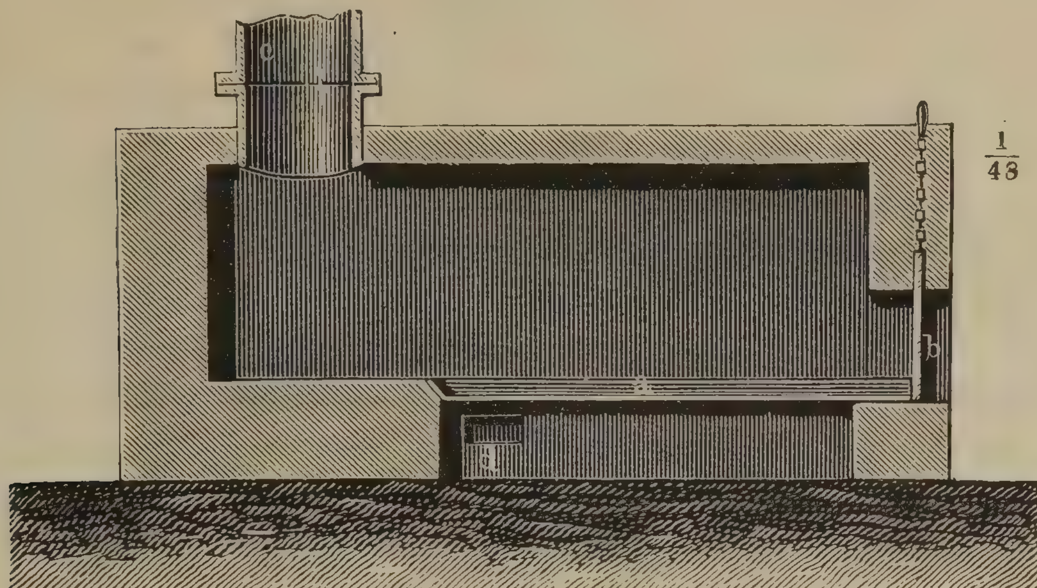
Während bei dem alten periodischen Betriebe nur das in der Kammer jedesmal vorhandene Luft- (resp. Sauerstoff-) Volum zur Geltung kam, und daher nach jeder Verbrennung die Kammer durch Öffnung der Tür und eines besonderen Ventiles mit frischer Luft versehen werden mußte, natürlich mit sehr viel Gasverlust und Unannehmlichkeit, wird bei dem kontinuierlichen Betriebe die nötige Luft fortwährend durch passende Öffnungen in den Verbrennungsofen in dem Maße einströmen, wie die Verbrennungsprodukte durch den in dem ganzen Systeme vorhandenen Zug vermittelst des Verbindungskanales in die Kammer abgesogen werden. Die Kontinuität der Arbeit muß außerdem noch dadurch bewirkt werden, daß gleichzeitig mehrere abwechselnd beschickte Verbrennungsapparate angewendet werden, damit immer brennender Schwefel vorhanden sei. Es gibt auch Öfen, in denen der Schwefel kontinuierlich zugeführt wird, um die selbst bei Kombination mehrerer einzelner gewöhnlicher Öfen auftretenden Übelstände der unregelmäßigen Gasentwickelung, Luftzufuhr u. s. w. zu vermeiden.

Die einfachsten Schwefelöfen, wie sie in England in den meisten Fällen ausgeführt wurden und auch heute noch öfters benutzt werden, haben folgende Konstruktion (Fig. 47 bis 49).

Der Ofen besteht aus einem überwölbten Raume von Mauerwerk, Fig. 47, dessen Boden durch eine in Fig. 49 besonders abgebildete gußeiserne Platte *a* gebildet ist. Diese Platte hat an den beiden Längsseiten und der hinteren Schmalseite einen etwas schräg ansteigenden Rand von etwa $7^1/_2$ cm Höhe, vorn jedoch nur von $2^1/_2$ cm Höhe, damit man die Asche leichter heraus-

schaffen kann. Sie geht nicht ganz durch den Ofen hindurch, sondern läßt das hintere Drittel desselben frei, um dem sich immer bildenden Schwefeldampfe

Fig. 47.



noch Gelegenheit zu geben, sich mit der überschüssigen Luft zu mischen und zu verbrennen, was übrigens dadurch selten vollständig genug erreicht wird, um die Sublimation von Schwefel gänzlich zu verhindern. Die letztere ist nicht nur dadurch schädlich, daß der Schwefel verloren geht, sondern führt auch leicht dahin, daß die Kammersäure trüb wird und sich mit einer feinen Haut überzieht, welche die für den Kammerprozeß höchst nötige Berührung zwischen der Bodensäure und den Gasen verhindert. Der Ofen ist ferner mit einer durch Kette und Gegengewicht beliebig zu stellenden, in einem Rahmen gehenden eisernen Tür *b* und mit einem Abzugsrohr für die Gase *c* versehen. Ein bei *d* sichtbarer Luftkanal unter der Bodenplatte steht mit einem kleinen Schornstein in Verbindung, oder ist auch nur einfach durchgehend gemacht, um die Eisenplatte etwas abzukühlen und die Sublimation von Schwefel möglichst zu hindern. Es sind immer mehrere

Fig. 48.

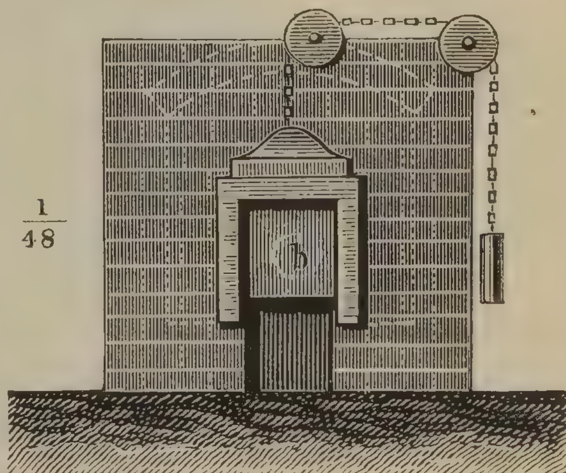
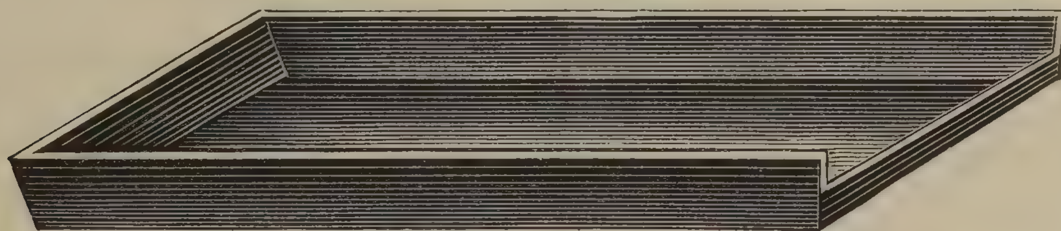


Fig. 49.



Öfen dieser Art kombiniert; jeder einzelne davon kann, bei einer Größe der Platten von 2,4 m Länge auf 1,2 m Breite, in 24 Stunden 250 kg Schwefel, also etwa 87 kg pro Quadratmeter, verbrennen, welche in sechs Portionen eingetragen

werden, also alle vier Stunden je 41,6 kg Schwefel; wenn vier Öfen vorhanden sind, so wird alle Stunden ein neuer beschickt. Häufig macht man jedoch erheblich öftere und stärkere Beschickungen (s. u.)[1]. Es sei hier gleich bemerkt, daß man in diesen Öfen häufig (früher regelmäßig) gleichzeitig die Salpetersäure frei macht, indem man dreibeinige gußeiserne Töpfe mit einem Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure vermittelst einer Zange auf die Bodenplatte inmitten des brennenden Schwefels stellt.

Beim Beginn der Operation werden die Platten erst durch ein kleines Feuer von Holzspänen bei offener Tür angewärmt, aber nicht bis zum Glühen des Eisens, sondern nur so weit, daß die erste Portion Schwefel sich darauf von selbst oder durch ein glühendes Eisen leicht entzündet; bei den späteren Beschickungen findet man den Ofen immer hinreichend warm vor, um dies entbehren zu können. Ganz unnötig ist eine Rostfeuerung unter der Platte, die man ja nur beim ersten Anzünden gebrauchen soll, und auch dafür entbehren kann. Der Luftzutritt wird durch mehr oder weniger weites Öffnen der Tür *b* reguliert und die Stellung derselben durch einen Keil unter der Tür, oder durch Einhaken der Gewichtskette an einen außen im Mauerwerk steckenden Nagel festgehalten. Bei Anfang der Operation, also bei mit Luft gefüllten Kammern, öffnet man den im Abzugsrohr nach denselben befindlichen Schieber nur allmählich, um die Luft besser zu vertreiben.

Die Art der Arbeit ist meist eine ziemlich rohe, und muß man bedenken, daß überhaupt in großen Fabriken, wo man mehr Beaufsichtigung der Arbeit eintreten lassen kann, solche Öfen gar nicht mehr vorkommen. Ehe der Arbeiter die Arbeitstür aufzieht, überzeugt er sich von dem Zustande der Kammer, um danach zu beurteilen, wie viel Salpeter er gleichzeitig mit dem Schwefel, aber natürlich für sich in den Töpfen, eintragen soll. Häufig wird der Salpeter gar nach dem Augenmaß genommen. Erst wird der Schwefel eingeworfen, dann sofort die Tür herabgelassen, dann auf den Salpeter in den Töpfen eine hinreichende Schwefelsäure, Kammersäure von gerade vorhandener Stärke, immer nur nach Augenmaß, gegossen, die Tür wieder aufgezogen, und die Töpfe vermittelst einer dazu konstruierten Gabel auf den jetzt schon in Brand geratenen Schwefel gestellt. Die bei der immer weiter fortschreitenden Verbrennung entstehende Hitze treibt die Salpetersäure aus und diese tritt zugleich mit der schwefligen Säure in die Kammern.

Wenn die Zeit um ist, wird die Tür wieder gehoben und die Asche mit einer Krücke herausgescharrt, nachdem vorher die Salpetertöpfe herausgehoben worden sind und ihr flüssiger Inhalt sofort, vor dem Erstarren, entleert worden ist. Dann wird von neuem beschickt u. s. f. Auch in allen später zu beschreibenden Schwefelöfen, mit Ausnahme der kontinuierlichen, wird in ähnlicher Weise gearbeitet; nur daß die Einführung des Salpeters öfters in etwas

---

[1]) Davis (Chemical Engineering II, 123) gibt an, daß man per Quadratfuß und Stunde bis 2 Pfd. Schwefel brennen könne, was pro Quadratmeter 9 kg pro Stunde oder für einen Ofen obiger Größe über 600 kg ausmachen würde. Dies ist fast das Doppelte der höchsten mir bekannt gewordenen Leistung und ist kaum als zuverlässig anzusehen.

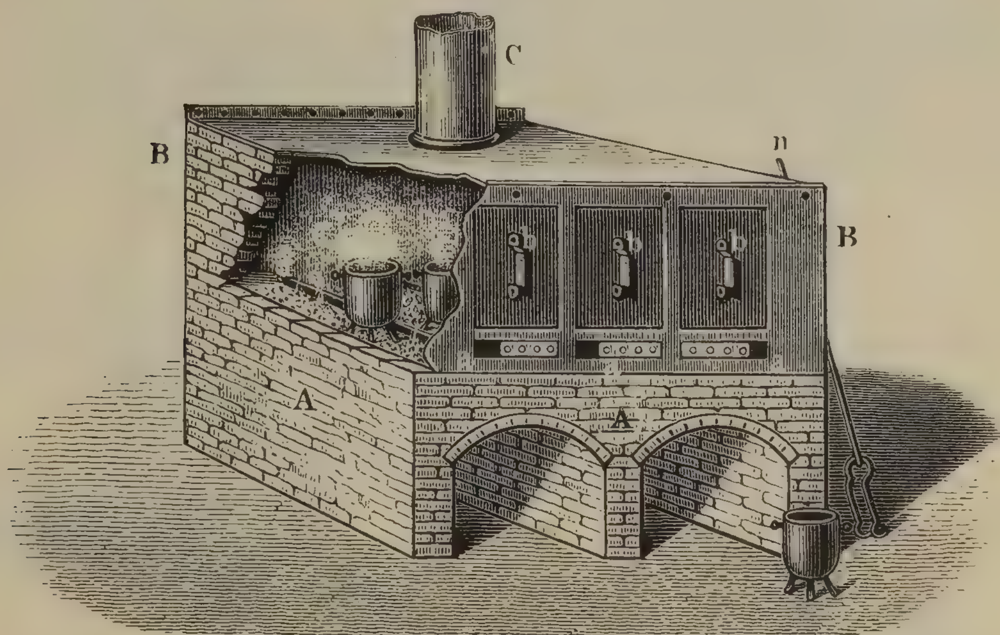
weniger roher Weise, oder als flüssige Salpetersäure in den Kammern selbst geschieht.

Ein Zeichen, daß der Ofen gut geht, ist es, wenn der Schwefel mit rein blauer Farbe brennt; sowie die Flamme eine braune Färbung annimmt, so bedeutet dies, daß viel Schwefel sublimiert, und muß dann für Kühlung der Platte durch die darunter befindlichen Züge sorgen.

Ein etwas vollkommenerer Apparat ist in Knapps chemischer Technologie, 3. Aufl., **1** [2], 300 dargestellt, Fig. 50.

AA ist der Unterbau, *B* der Raum zum Verbrennen des Schwefels, *C* das Abführrohr für die Gase. Der von zwei Gewölben durchbrochene Unterbau trägt eine gußeiserne Platte, welche die ganze Ofensohle bedeckt, und etwas nach vorn geneigt ist. Die Begrenzung des Brennraumes wird an den beiden Langseiten durch Mauerwerk, vorn, hinten und oben aber durch Gußeisenplatten gebildet; vorn sind zugleich die Beschickungstüren *b b* und darunter kleine mit Schiebern versehene Öffnungen *a a* zum Regulieren des Luftzutrittes

Fig. 50.

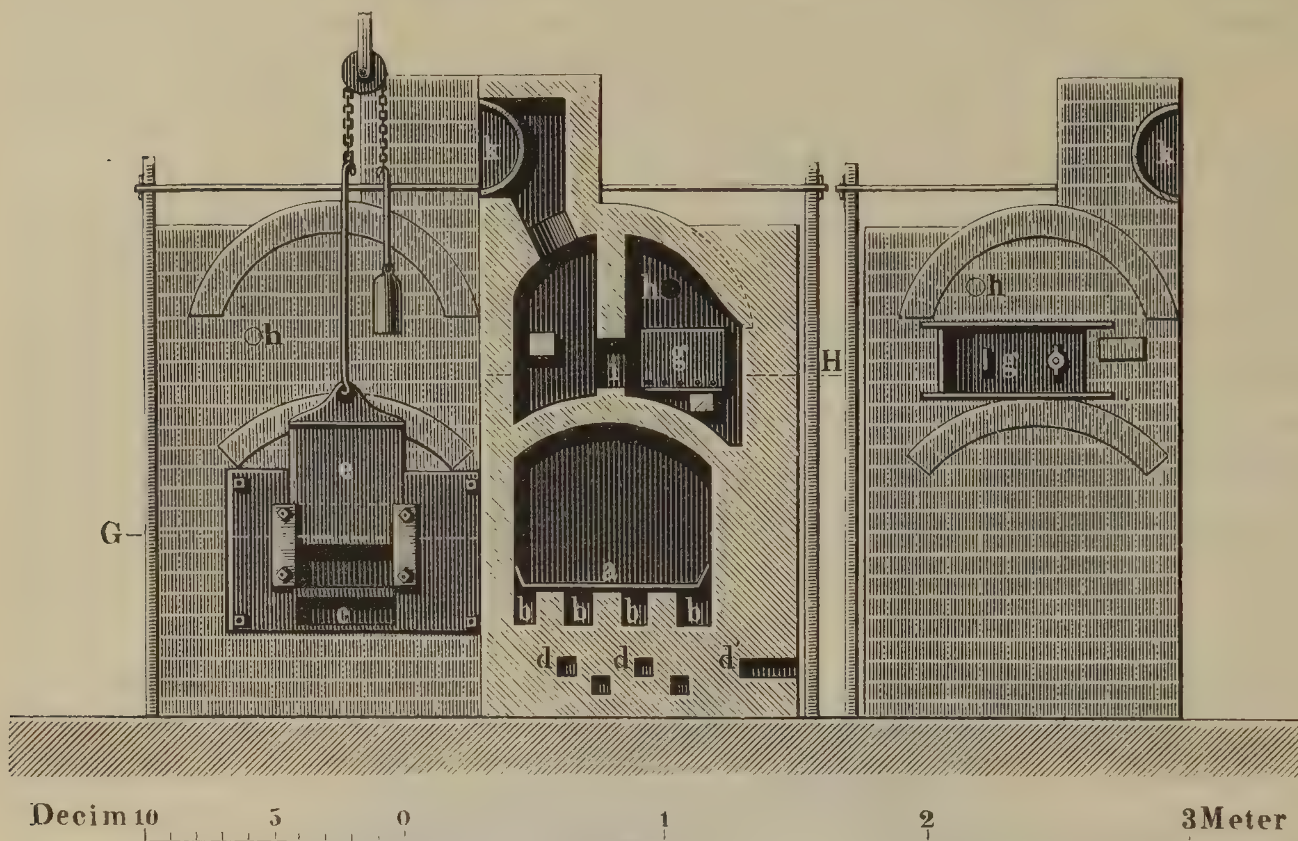


angebracht. Die Ofensohle ist den Türen und Zuglöchern entsprechend durch 75 bis 100 mm hohe Eisenschienen in drei Abteilungen geteilt, welche abwechselnd bedient werden. Man sieht endlich im Inneren die Töpfe, in welche die Mischung von Salpeter und Schwefelsäure eingegeben wird. Übrigens sind häufig die Einzelheiten der Konstruktion sehr verschieden von der Zeichnung; es finden sich Öfen mit mehr oder weniger Arbeitsräumen, mit anderer Luftregulierung, mit Schienen über den Bodenplatten zum Einschieben eines Kastens statt der Töpfe für Salpeter u. s. f. Man darf nur sehr wenig Salpeter in die Töpfe hineingeben; sonst läuft man gar zu viel Gefahr, daß sie überschäumen, wobei das Natriumsulfat auf der Bodenplatte große Unannehmlichkeit verursacht. Da, wo man mit Salpetersäure arbeitet, fallen natürlich die Salpetertöpfe ohnehin fort.

In manchen Fällen hat man die eisernen Wände der Schwefelöfen doppelt gemacht und dazwischen einen Luftkanal gelassen, so daß man die Temperatur des Ofens in der Tat ganz genau regulieren kann; wenn er zu heiß wird, so

kann man Zug durch die Doppelwand veranlassen und den Ofen bald abkühlen; wird er aber zu kalt, so schließt man den Zug ab, und die Luftschicht dient dann gerade dazu, um die Wärme zusammenzuhalten.

Fig. 51. Fig. 52.



Ein von mir in England verwendeter Schwefelofen, welcher mehrere der oben berührten Übelstände vermeidet, ist in den Figuren 51 bis 54 abgebildet, die zwei nebeneinander liegende Öfen darstellen.

Fig. 53.

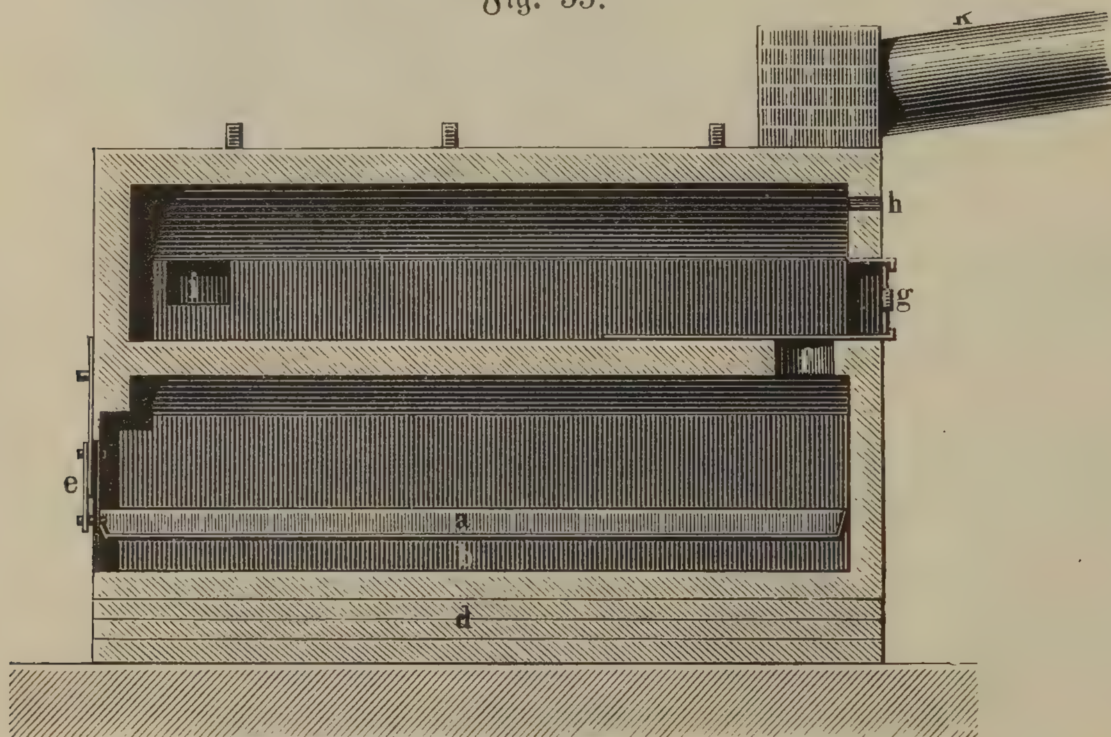
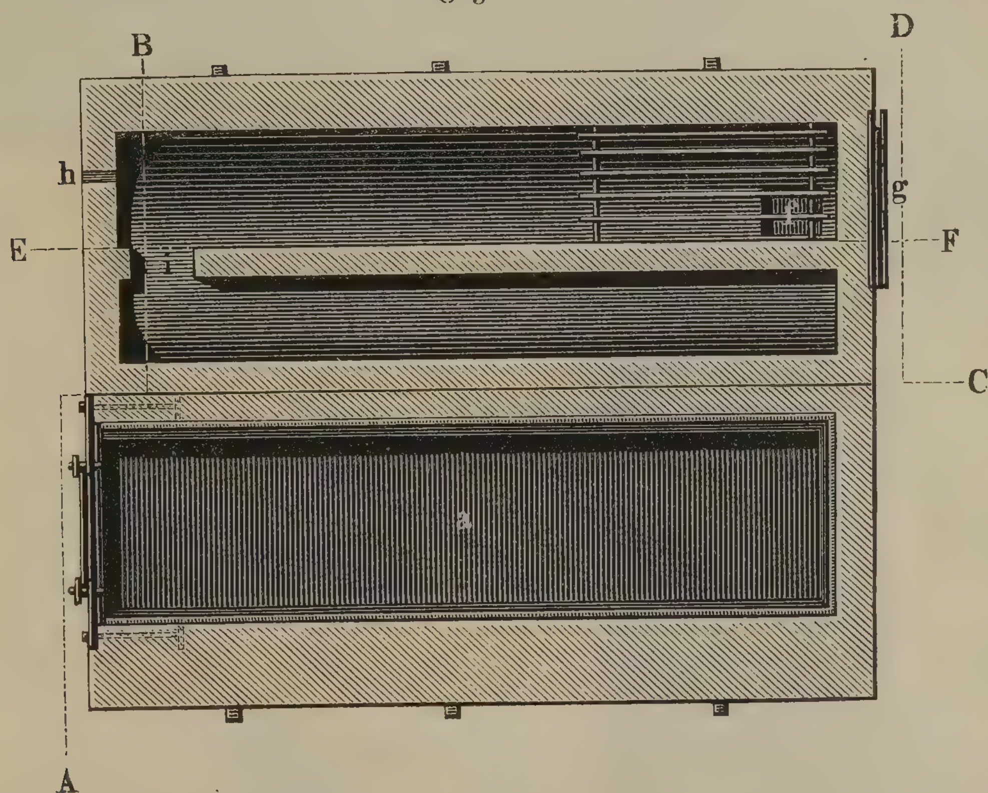


Fig. 54 ist ein in zwei verschiedenen Höhen genommener Grundriß, Fig. 53 ein Längsschnitt, Fig. 51 zur Hälfte Vorderansicht, zur Hälfte Querschnitt, Fig. 52 Ansicht von hinten. *a* ist die Bodenplatte von Gußeisen zum Rösten des Schwefels; sie ist auf Pfeilern hohl gelagert, und die

dadurch gebildeten Kanäle *bb* unter der Platte kommunizieren durch die Öffnung *c* mit der äußeren Luft, so daß die Platte von unten gekühlt werden kann. In Verbindung damit stehen die etwas tiefer liegenden, im Fundament ausgesparten Kanäle *dd*, welche schließlich nach außen münden (bei d^1). Wegen der Niveau- und Temperaturdifferenz wird immer Zugluft durch d^1 einströmen und bei *c* ausströmen, deren Menge man natürlich durch teilweises Verschließen von *c* leicht regulieren kann. Die Tür *e* ist in gewöhnlicher Weise aufgehängt. Das Gas des Brenners streicht aber nicht sofort nach der Kammer, sondern zunächst durch die Öffnung *f* in den oberen, durch ein Gewölbe von dem eigentlichen Brenner getrennten Raum. Gerade darüber ist ein Rost angebracht, auf den vermittelst der Tür *g* die mit der Salpetermischung beschickten Töpfe geschoben werden. Hier befindet sich noch eine kleine, durch ein eisernes Rohr ausgefütterte Öffnung *h*, vermittelst der man mehr Luft zulassen kann,

Fig. 54.



um etwa sublimierten Schwefel in dem oberen Stockwerk zu verbrennen. Das Gas geht darin erst nach der Vorderseite zurück, kehrt durch das Loch *i* und die zweite Hälfte des oberen Raumes nach hinten zurück und entweicht dann endlich in das gußeiserne Rohr *k*, welches je zweien Öfen gemeinschaftlich ist; diese sind daher in dem oberen Stockwerke nicht identisch, sondern symmetrisch konstruiert.

Diesen Ofen habe ich aus längerer Praxis als recht zweckmäßig für kleinere Verhältnisse kennen gelernt, obwohl er den unten beschriebenen, z. B. denen von Stahl, Glover und Hemptinne, natürlich nachsteht; der etwa doch trotz der Regulierung unter dem Boden der Platte sublimierende Schwefel wird auf dem langen Wege in dem oberen Stockwerk sicher teils verbrannt, teils als solcher abgesetzt und kann nicht in die Kammern gelangen. Das Überschäumen der Töpfe läßt sich hier auch leichter durch einfache Einrichtungen unschädlich machen. Der Ofen hat einige Analogie, in einfacherer Form, mit dem unten zu beschreibenden kontinuierlichen Ofen von Harrison Blair, eignet sich aber für kleinen Betrieb, was mit dem letzteren nicht der Fall ist. In der Tat wird

beim wirklichen Betriebe die Arbeitstür bis auf einen ganz kleinen Ritz geschlossen, und die Hauptmenge der Luft durch das Rohr *h* eingelassen, dessen Öffnung nach Bedürfnis verengert oder erweitert wird. Es arbeiteten vier Öfen zusammen, und wurden alle halbe Stunden je 25 kg Schwefel eingetragen; es kam also jeder Ofen alle zwei Stunden an die Reihe.

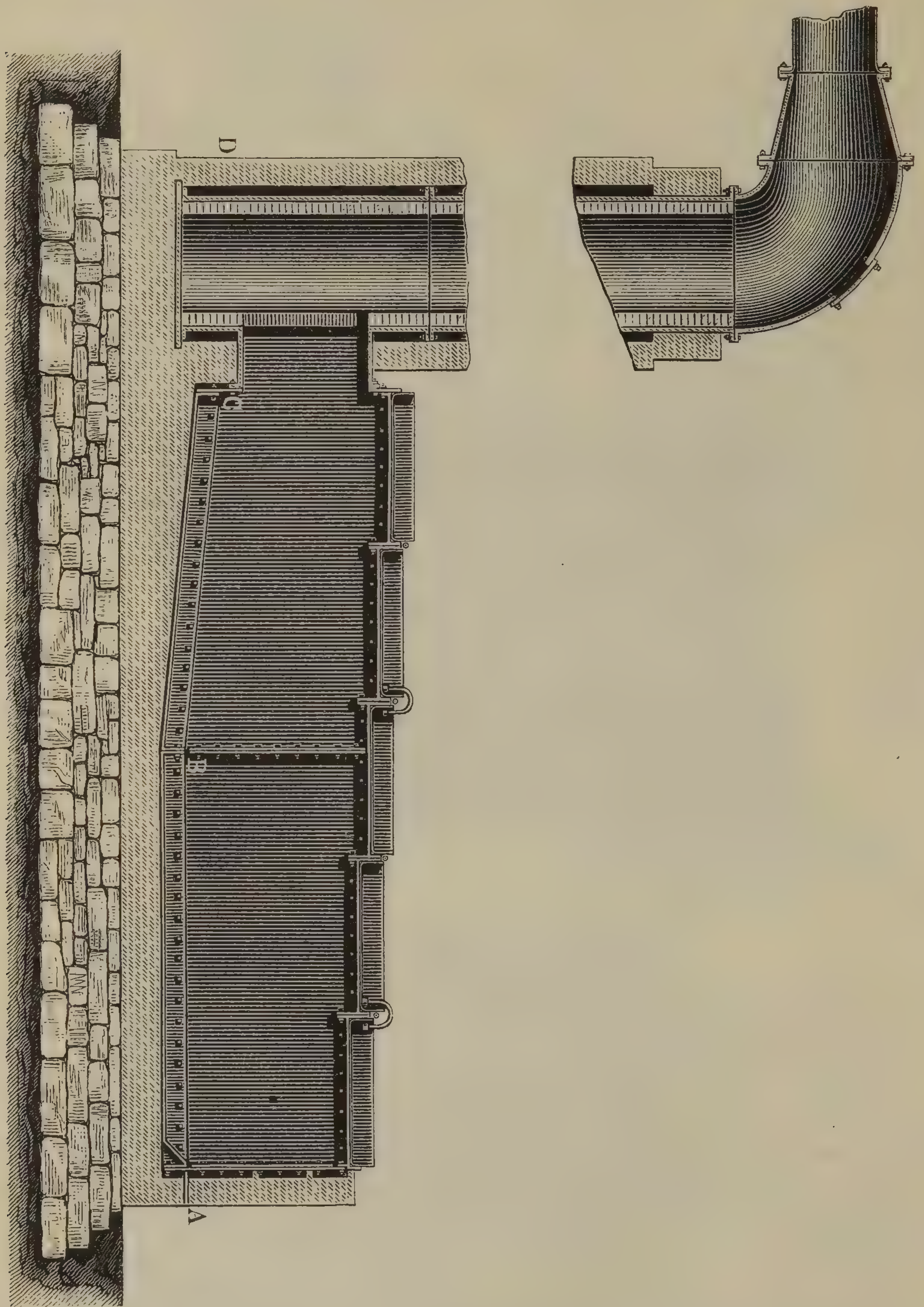


Fig. 55.

Um den allen Schwefelöfen gemeinschaftlichen Übelstand, nämlich die zu hohe Temperatur, welche zur Sublimation von Schwefel führt, und welche man manchmal auch durch Netzen desselben mit Wasser zu beseitigen sucht, auf anderem Wege unschädlich zu machen und sogar nützlich zu verwenden, hat man die Decke des Schwefelofens zum Trocknen von feuchten Materialien benutzt, oder aber ihr die Form einer Pfanne gegeben, in der man z. B. Wasser für

den Dampfkessel oder andere Zwecke vorwärmte, oder auch Säure konzentrierte. Letzteres ist das weitaus Rationellste, da man hier einen Teil der in der Fabrik nötigen Konzentration kostenlos ausführen kann.

Ein großer Schwefelofen, der mit Verdampfpfannen bedeckt ist, wird in Fig. 55 bis 57 gezeigt. Fig. 55 ist ein Längsschnitt nach der Linie *EFGH*

Fig. 56.

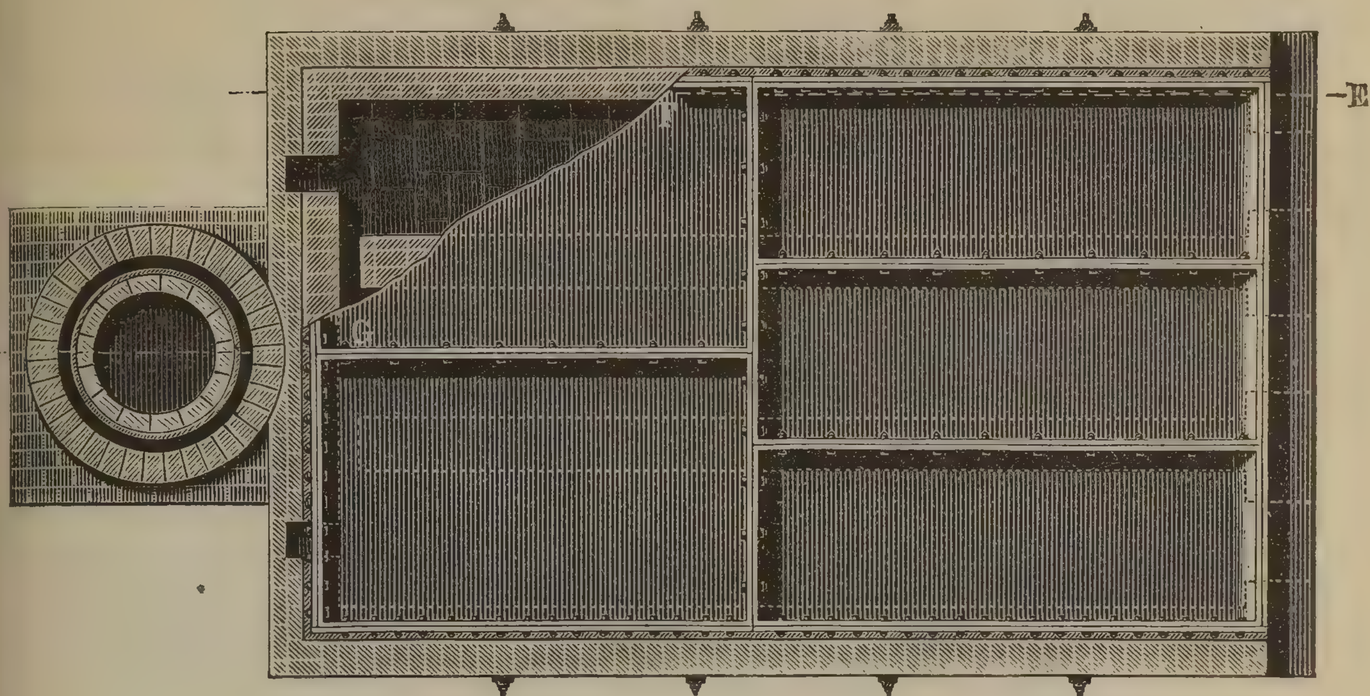
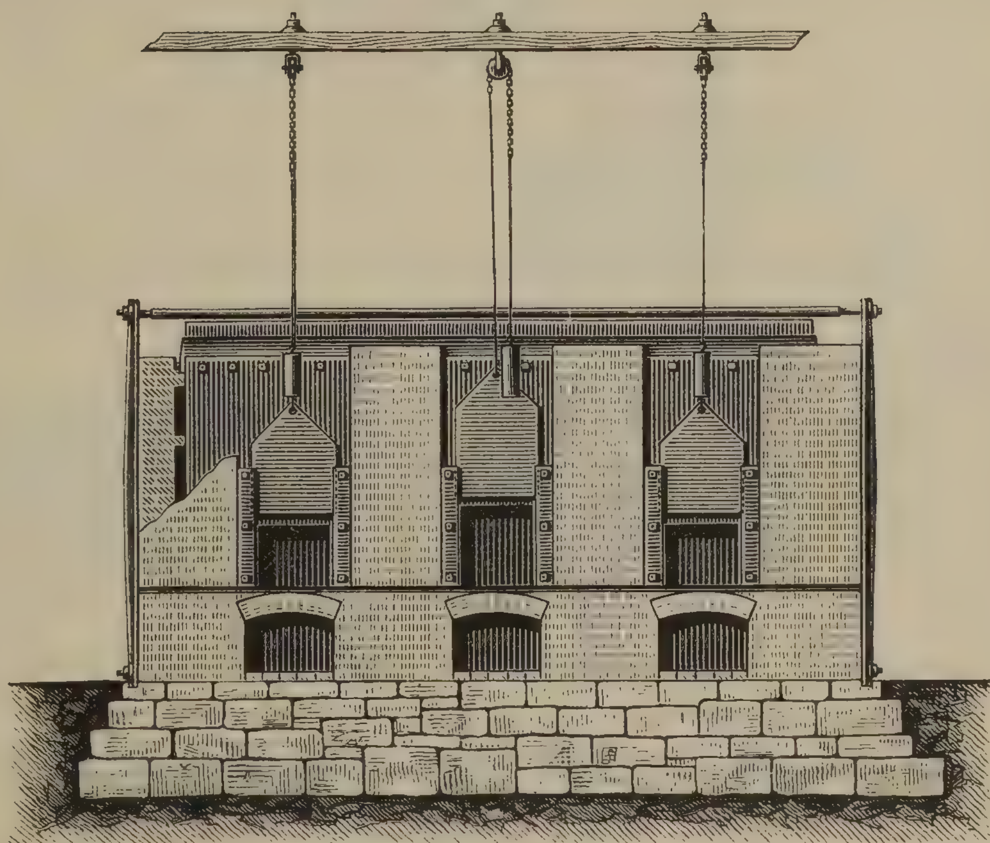


Fig. 57.



von Fig. 56; diese selbst ist ein Grundriß nach *ABCD* von Fig. 55; Fig. 57 Aufriß. Diese, einen in Amerika wirklich im Betriebe befindlichen Ofen vorstellenden Zeichnungen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Karl F. Stahl aus Pittsburg. Der Ofen ist von 26 mm starken Eisenplatten umgeben, welche auch Boden und Decke desselben bilden. Sie sind mittels 15 cm breiter

Flanschen aneinander gebolzt und mit Rostkitt verdichtet. Eine 22 cm starke Ziegelmauer ist in einem Abstande von 5 cm rings herum aufgeführt; mittels einiger unten und oben lose eingesetzter Ziegel kann man nach Bedarf an heißen Sommertagen Luftkühlung schaffen. Auf den Deckplatten stehen Bleipfannen für Konzentration von Schwefelsäure, 1,1 × 3,3 m auf 17 cm Tiefe, mit einem Bleigewicht von 40 bis 60 kg pro Quadratmeter. Der Boden besteht aus fünf Platten (Fig. 56); auf den drei vorderen derselben (à 1,1 × 3,6 m) verbrennt man alle 24 Stunden 450 bis 585 kg Schwefel.

Die von Kuhlmann versuchte Einrichtung, einen Dampfkessel mit dem Schwefelofen zu kombinieren (1. Aufl. d. W., S. 124), ist längst als unpraktisch aufgegeben worden.

Sämtliche bisher beschriebenen Schwefelöfen sind auf periodische Beschickung eingerichtet und würden, wenn nicht immer eine Zahl davon zusammenarbeiteten, einen sehr ungleichmäßigen Gasstrom ergeben. Da man natürlich den Schwefel so viel wie möglich ausbrennen lassen muß, so gibt der Ofen im späteren Stadium, und namentlich gerade vor seiner Neubeschickung, sehr wenig Schwefeldioxyd aus, während man doch den Luftzutritt nicht gerade so regulieren kann, daß auch genau um so viel weniger Luft hineingeführt wird, als weniger Schwefel verbrennt. Wenn nun endlich die Tür aufgemacht wird, um frisch zu beschicken, so strömt eine ganz große Luftmenge in den Ofen und weiter in die Kammer, ohne irgend welches Schwefeldioxyd mit sich zu führen. Diese im Kammerbetriebe äußerst schädliche Unregelmäßigkeit wird freilich zum großen Teile dadurch ausgeglichen, daß immer mehrere Öfen (drei, vier, fünf und mehr) in der Weise zusammenarbeiten, daß sie abwechselnd beschickt werden, z. B. bei vierstündiger Schicht und vier Öfen je einer derselben alle Stunde daran kommt, also gerade dann am wenigsten Gas ausgibt, wenn seine Nachbarn im vollen Brennen sind. Man hat indessen verschiedene wirklich kontinuierliche Öfen konstruiert, wodurch man viel Arbeit spart, und daneben die Regulierung des Gasstromes eine viel gründlichere ist, als dies bei den Einzelöfen der Fall sein kann.

Zwei solche kontinuierlichen Schwefelöfen sind von Petrie konstruiert worden; Beschreibung und Abbildung derselben in der 1. Aufl. d. W., S. 125 u. 126.

Vollkommener wird der von Petrie verfolgte Zweck durch den Ofen von Harrison Blair erreicht, in welchem die, sonst eine Schwierigkeit darstellende, Verflüchtigung von Schwefel geradezu benutzt wird, um die Verbrennung kontinuierlich zu machen. Der Apparat besteht aus drei Teilen, wovon der erste zur teilweisen Verbrennung und vollkommenen Verflüchtigung des unverbrannten Schwefels dient; der zweite dient zur vollkommenen Verbrennung des letzteren, und der dritte zur Zersetzung der Salpetermischung. Obwohl beide erste Abteilungen während der Arbeit in voller Rotglut stehen, ist doch eine Sublimation von Schwefel so gut wie unmöglich, und dabei ist der Prozeß fast vollständig kontinuierlich, indem man nur einmal alle 24 Stunden die Rückstände auszuziehen braucht. Fig. 58 zeigt nach der Patentschrift einen Grundriß, Fig. 59 einen Längsschnitt des Ofens. *A* ist der einer gewöhnlichen Schwefelofenplatte entsprechende Raum, der etwas erhöhte Seiten hat und nach der Tür

zu abfällt, aber 60 cm von derselben wieder etwas ansteigt, um die dorthin zusammengescharrten Rückstände noch vollständig ausbrennen zu lassen, ehe man sie, was alle 24 Stunden geschieht, durch die Tür *B* herauszieht, worauf man die von dem übrigen Teil des Ofens zusammengescharrten Rückstände an dieselbe Stelle bringt und ihrerseits noch 24 Stunden ausbrennen läßt. Der Herd des Ofens besteht nicht aus Eisen, sondern aus dicht zusammengesetzten Ziegeln mit gut verstrichenen Fugen. Dieser Raum *A* ist 2,7 m lang, 1,8 m breit und 0,3 m hoch. Die Tür *B* ist eine eiserne Platte, lose in einem Rahmen gehend, aber etwas schräg, so daß sie fast luftdicht anliegt und sehr leicht zu entfernen ist. Sie ist mit einer Anzahl von Löchern versehen, welche

Fig. 58.

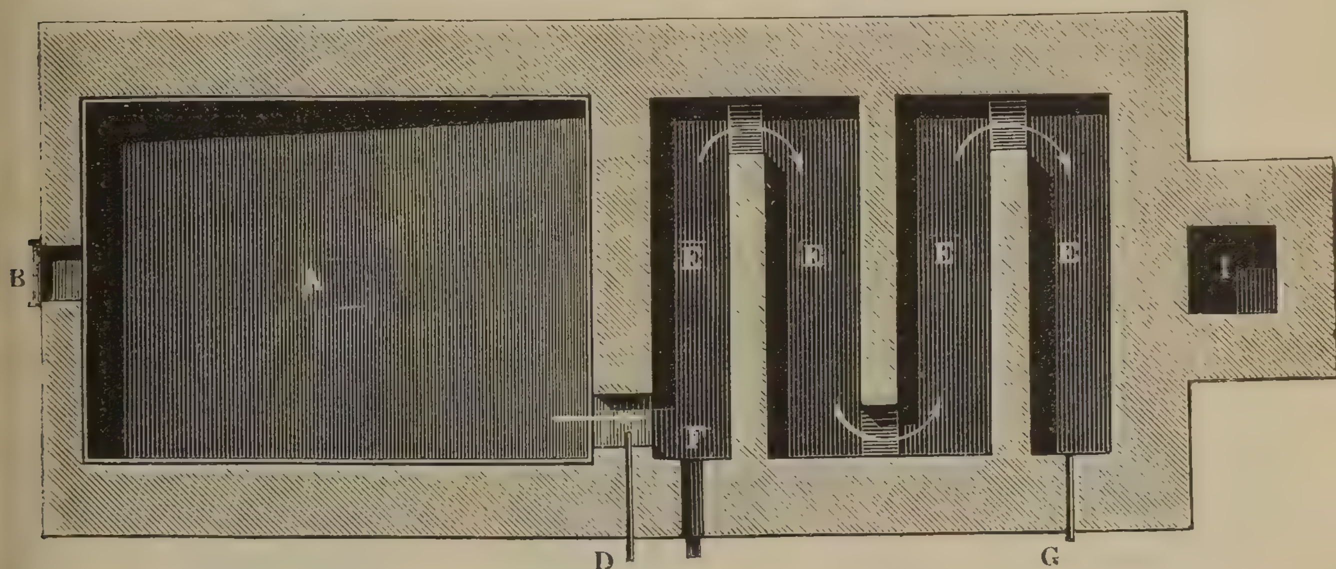
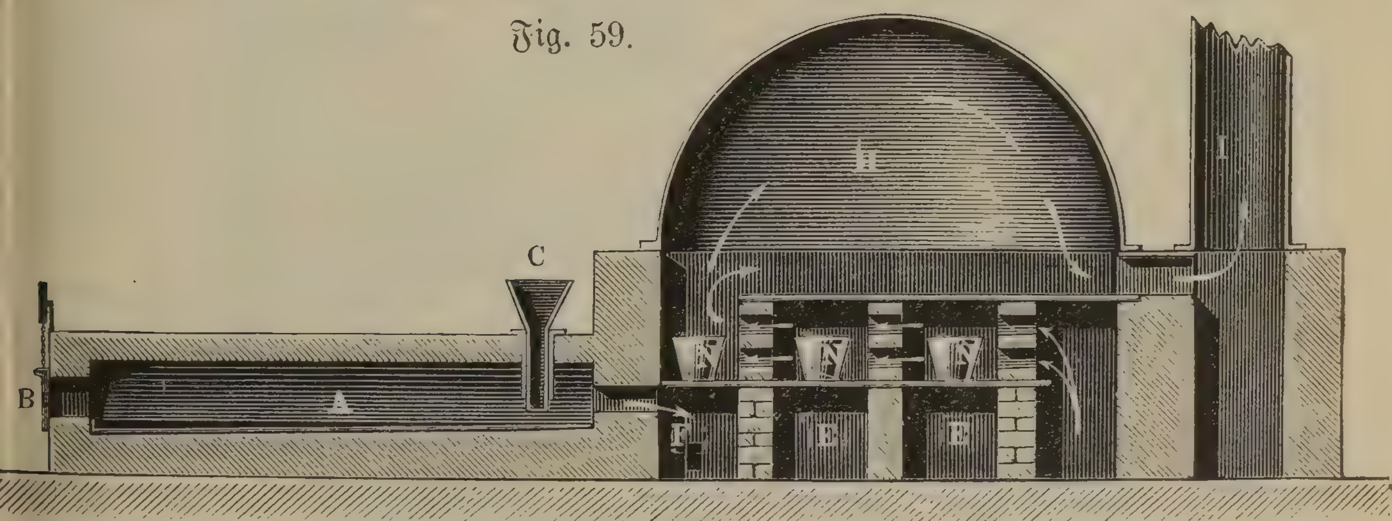


Fig. 59.



zur Regulierung des Luftzutrittes durch einen Schieber teilweise oder ganz verschlossen werden können. Der Schwefel wird entweder für alle 24 Stunden auf einmal durch die Arbeitstür, oder durch einen Trichter *C* allmählich eingetragen; *C* setzt sich durch ein gußeisernes Rohr von 18 cm Durchmesser bis 15 cm vom Boden des Raumes fort; zum Schutz gegen zu schnelle Verbrennung ist das Rohr von einem weiteren umgeben. Der Trichter und seine Fortsetzung sind fortwährend mit Schwefel gefüllt, und dieser wird, sowie er unten abschmilzt, oben durch neuen ersetzt. Die einfachere Art der Beschickung durch die Tür scheint sich übrigens besser bewährt zu haben, also nur einmal alle 24 Stunden. Man reguliert nun den Luftzutritt durch *B* in der Art,

daß nur so viel Schwefel verbrennt, als hinreicht, um den Ofen recht heiß zu machen, der größte Teil des Schwefels aber einfach verdampft; zugleich muß durch die Regulierung des Luftzutrittes die Verteilung des Prozesses über den ganzen Tag bewerkstelligt werden. Die Wände des Ofens sind aus einer $1^1/_2$ Ziegel starken Mauer gebaut, um die Wärme besser zusammenzuhalten. Die gemischten Gase und Dämpfe gehen nun durch einen Fuchs von $22^1/_2$ cm im Quadrat, dessen Öffnung durch einen Schieber aus Tonmasse D reguliert werden kann, in den eigentlichen Verbrennungsraum EE, 2,4 m lang und 1,8 m weit, der durch drei nicht ganz durchlaufende Zwischenwände in vier abwechselnd vorn und hinten durch 22 cm weite Öffnungen in Verbindung stehende Abteilungen getrennt ist. Hier tritt zugleich frische Luft durch die Öffnung F ein, welche mit einem Schieber von $7^1/_2 \times 20$ cm versehen ist. Man läßt jetzt genug Luft zu, um allen Schwefel zu verbrennen, was man daraus mit Sicherheit erkennt, daß beim Öffnen des Stopfens G die dadurch eindringende Luft keine neue Flamme erzeugen soll. Die Decke des Verbrennungsraumes E wird durch Tonplatten gebildet, auf welchen als zweites Stockwerk der Salpeterofen steht. Daselbst befinden sich nämlich in drei Reihen die Töpfe N mit Salpetermischung, getrennt durch netzförmig durchbrochene Wände, welche zugleich eine andere Decke von Tonplatten als Decke des 45 cm hohen Salpeterofens tragen. Es wird aus der Zeichnung klar werden, wie die heißen Gase um die Salpetertöpfe herumspülen müssen. Die Töpfe werden alle sechs Stunden erneuert, so daß alle zwei Stunden je eine Reihe daran kommt. Die heißen Gase, gemischt mit dem Salpetergas, passieren nun zunächst unter dem gußeisernen Dom H zur teilweisen Abkühlung, dann durch ein 7,2 m hohes eisernes Kaminrohr I in eine kleine Kühlkammer von 5,4 m Länge, 1,6 m Breite und 45 cm Höhe, deren Boden und Decke mit Wasser bedeckt sind, und dann in die Bleikammern.

Später ist auch Dampf mit der Luft in den Verbrennungsofen eingelassen worden, was die Bildung von Schwefelsäure beschleunigen soll. Mit einem Ofen von den angegebenen Dimensionen soll man in einer Woche 26 Tons Schwefel (was 15 gewöhnlichen Schwefelöfen entspricht) in völlig genügender Weise verbrannt haben, soll aber durch verminderte Luftzufuhr auch im stande sein, in derselben Zeit nur 5 bis 6 Tons (= 3 bis $3^1/_2$ Brennern) zu verbrennen; man soll auch bei gleichem Kammerraume eine viel größere Menge von Schwefel, unbeschadet des Prozesses, als bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelöfen konsumieren können, infolge des stetigen Ganges und der Vermeidung von Luftüberschuß.

Der Blairsche Ofen (dessen praktische Ausführung von der oben gegebenen Zeichnung natürlich ziemlich weit abweicht) wird in der Tat sehr gelobt, und der Umstand, daß er sich nicht weit verbreitet hat, rührt vermutlich nur daher, daß bald nach seiner Erfindung fast sämtliche größeren Fabriken (und nur solche können ihn gut brauchen) vom Schwefel zum Schwefelkies übergegangen sind.

Heutzutage würde freilich niemand an die Art Abkühlung des Gases denken, wie sie durch den gußeisernen Dom H versinnlicht ist. Man würde heute die Hitze des Gases in einem Gloverturm, oder auch vorher noch zur Konzentration von Schwefelsäure ausnutzen, wie es z. B. bei den Öfen von

Stahl (S. 237 f.) und H. Glover (a. f. S.) geschieht. Man würde auch die in der Zeichnung gezeigte Art der Beschickung mit Salpeter durch die vollkommeneren, weiter unten in Verbindung mit den Kiesöfen gezeigten Einrich-

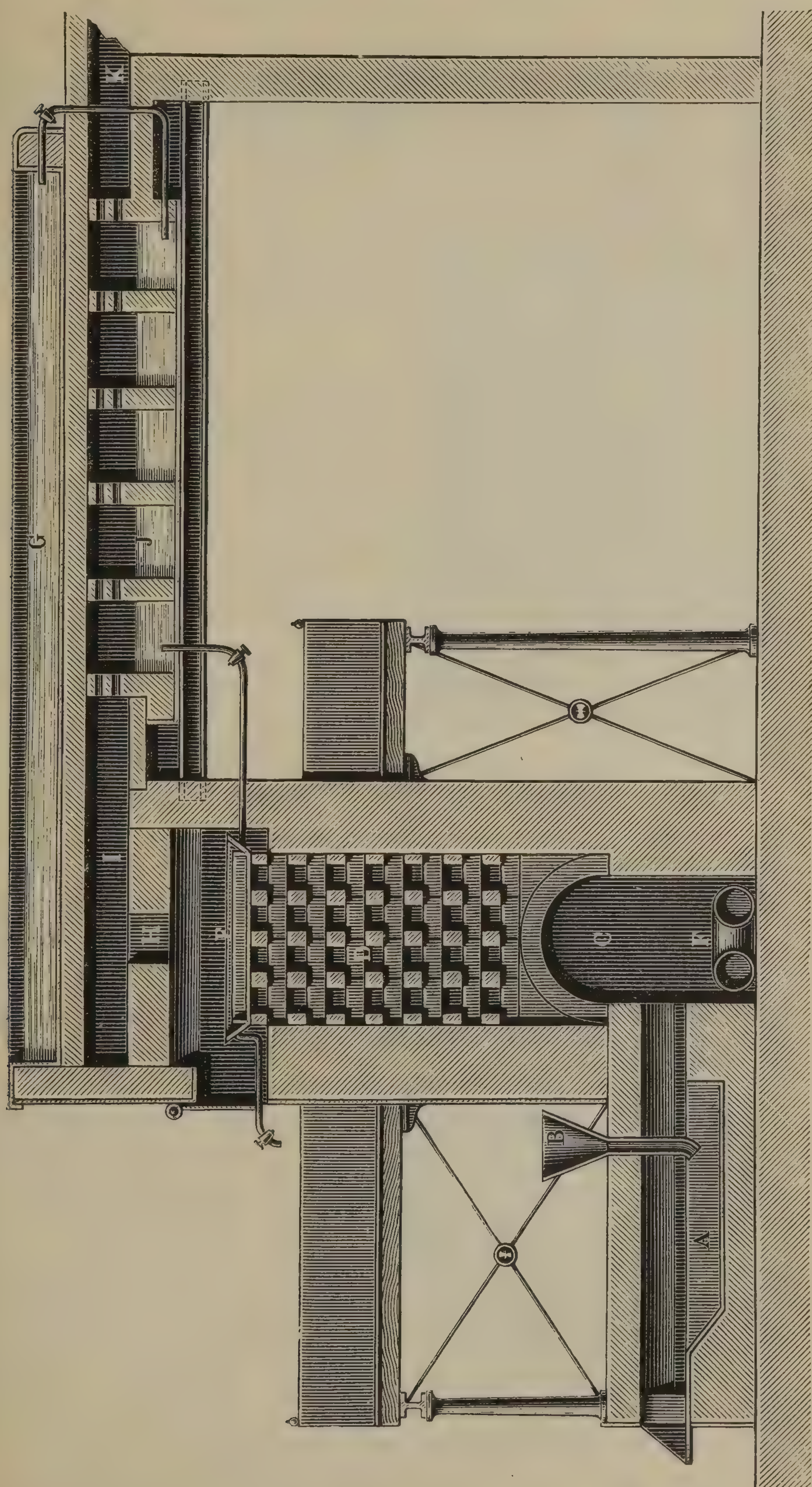


Fig. 60.

tungen ersetzen, oder würde sie ganz fortlassen und die Kammer durch den Gloverturm mit Salpetersäure speisen.

Eine besondere Form des Prinzips der Verbrennung des sublimierten Schwefels durch Einführung von Luft hinter dem Schwefelofen ist von Henry Glover angegeben worden (Deutsch. Pat. Nr. 3774). Er bringt hinter dem Ofen eine lose mit Ziegeln ausgesetzte Kammer an, in welcher sich der verdampfte Schwefel absetzt, ehe er in die Bleikammern gelangen kann. Wenn diese Kammer teilweise mit Schwefel gefüllt ist, so verbrennt man diesen durch Zulassung von Luft. Die Hitze wird zur Konzentration von Schwefelsäure verwertet, und die Gase gehen zuletzt noch in einen Gloverturm, wo sie die Denitrierungsarbeit verrichten. Dieses System ist in einer Fabrik in Philadelphia ausgeführt worden, wo ich es nach fünfjähriger Arbeit in durchaus zufriedenstellender Art in Betrieb gesehen habe, ohne daß bis dahin irgend welche Reparaturen erforderlich gewesen wären.

Fig. 60 (a. v. S.) zeigt die erwähnte Einrichtung. *A* ist der eiserne Verbrennungsherd, *B* der Speiseapparat (nach demselben Prinzip wie bei Blair); die Röstgase, mit verdampftem Schwefel, treten in die Kammer *C* ein, wo sie mit Luft zusammentreffen, welche durch die Röhren *F* zutritt und entweder kalt oder vorher erhitzt ist. Das Gemisch streicht dann durch die Kammer *D*, die mit einem Gitterwerk von Ziegeln, ähnlich einem Siemensschen Regenerator, gefüllt ist; die Mischung und Verbrennung werden hier vollendet und die jetzt von freiem Schwefel vollkommen befreiten Gase gehen durch *H* und den Kanal *IK* fort. Um ihre Hitze zu verwerten, ist eine Platinpfanne *E* zur Konzentration von Schwefelsäure auf der Kammer *D* angebracht und andere (bleierne) Pfannen *J* und *G* dienen zur Vorwärmung der Säure. Von hier aus geht das Gas in einen Gloverturm, wo seine Hitze noch hinreicht, um sämtliche Gay-Lussacsäure (= $1^1/_2$ mal der Tagesproduktion) auf 62° B. (75° D.) zu bringen und sie auf 127 bis 132° C. zu erwärmen. Die Bleipfannen *GI* und die Platinschale *F* liefern täglich über 4 Tons Säure von 91 bis 92 Proz. H_2SO_4, aus Kammersäure von etwa 55° B. (61° D.), d. h. etwa zwei Drittel der Produktion der täglich verbrannten 1800 kg Schwefel. Da man die Säure direkt aus den Kammern entnimmt (die Gloversäure wird nur für den Gay-Lussacturm verwendet) und nicht über 92 Proz. konzentriert, so findet man nie Krusten von Eisensalzen in der Platinpfanne.

Ein anderer auf dem Prinzip der kontinuierlichen Zufuhr von flüssigem Schwefel beruhender Ofen ist der von de Hemptinne in Brüssel konstruierte (aus dem Bulletin du Musée de l'Industrie de Belgique, Januar 1882, übersandt vom Verfasser). Fig. 62 und 63 zeigen diesen Ofen. Das gußeiserne Gewölbe *A* ist durch Verankerung verstärkt und ruht auf einer großen Schmiedeeisenplatte mit Rand und flachen Nieten, welche man durch darunter angebrachte Züge erhitzen oder abkühlen kann. Auf dieser Platte stehen nebeneinander, vollkommen horizontal, vier gußeiserne Platten mit aufstehenden Rändern von 75 mm Höhe, zur Verbrennung des Schwefels, welcher ihnen durch vier Rinnen aus einem gußeisernen Kasten *C* zugeführt wird, der in vier Abteilungen geteilt und in der in der Zeichnung gezeigten Art in die Vorder-

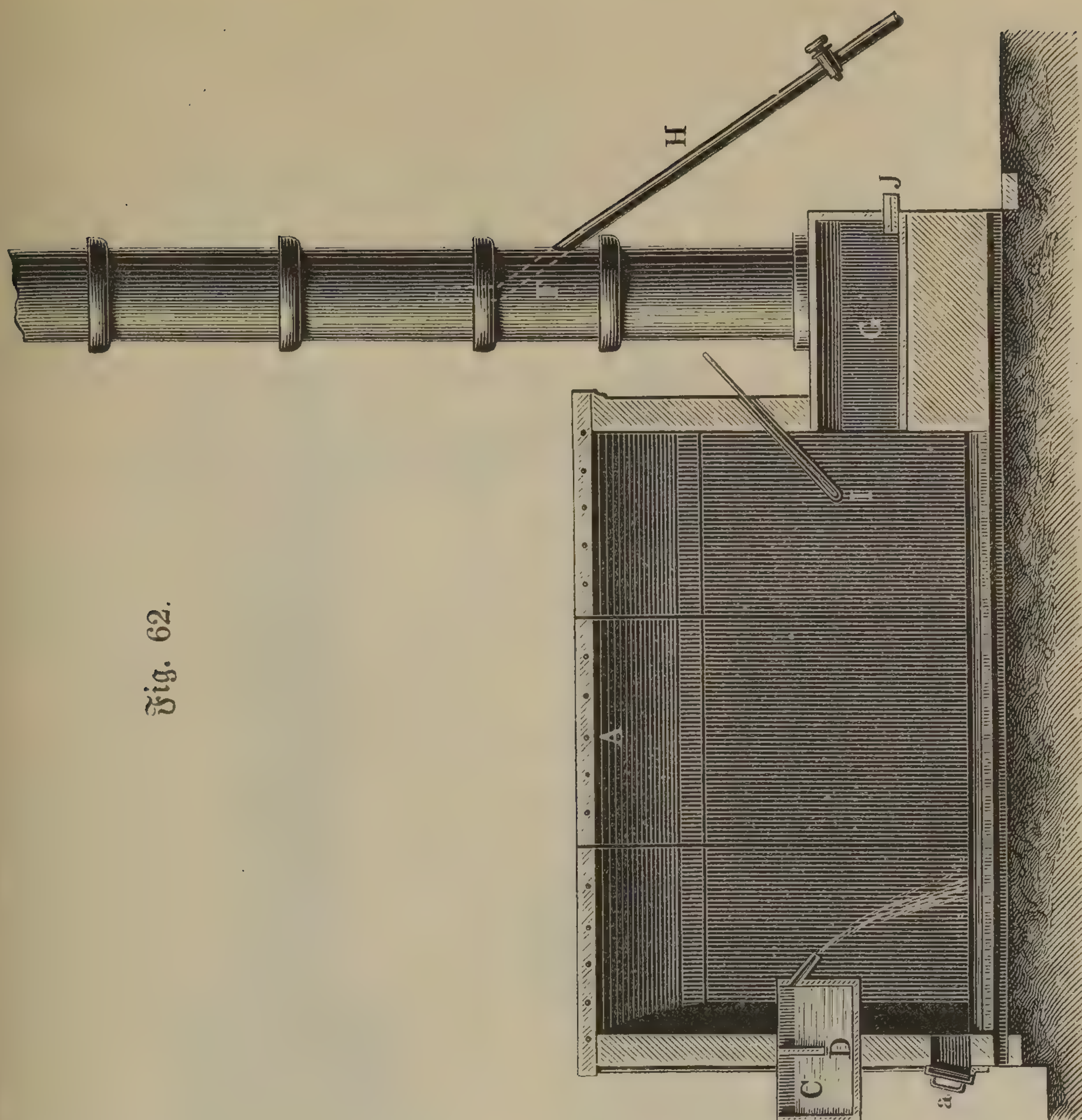


Fig. 62.

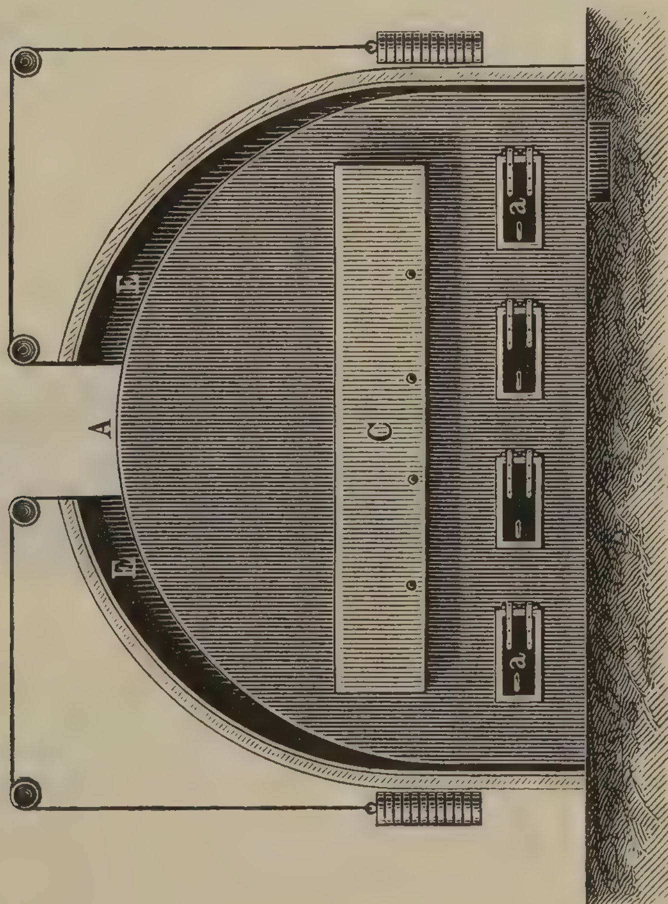


Fig. 61.

wand des Ofens eingebaut ist. Senkrechte Scheidewände *D* dienen als hydraulische Abschlüsse, um das Ausströmen der Verbrennungsgase nach außen hin zu verhüten; sollte die Verbrennung sich nach außen hin verbreiten, so wird ein (hier nicht gezeigter) Deckel aufgelegt und dadurch sofort die Flamme ausgelöscht. In dieser Weise findet die Verbrennung des Schwefels ganz regelmäßig statt; die vier in Angeln gehenden Türen *a a* an der Vorderseite dienen

Fig. 63.

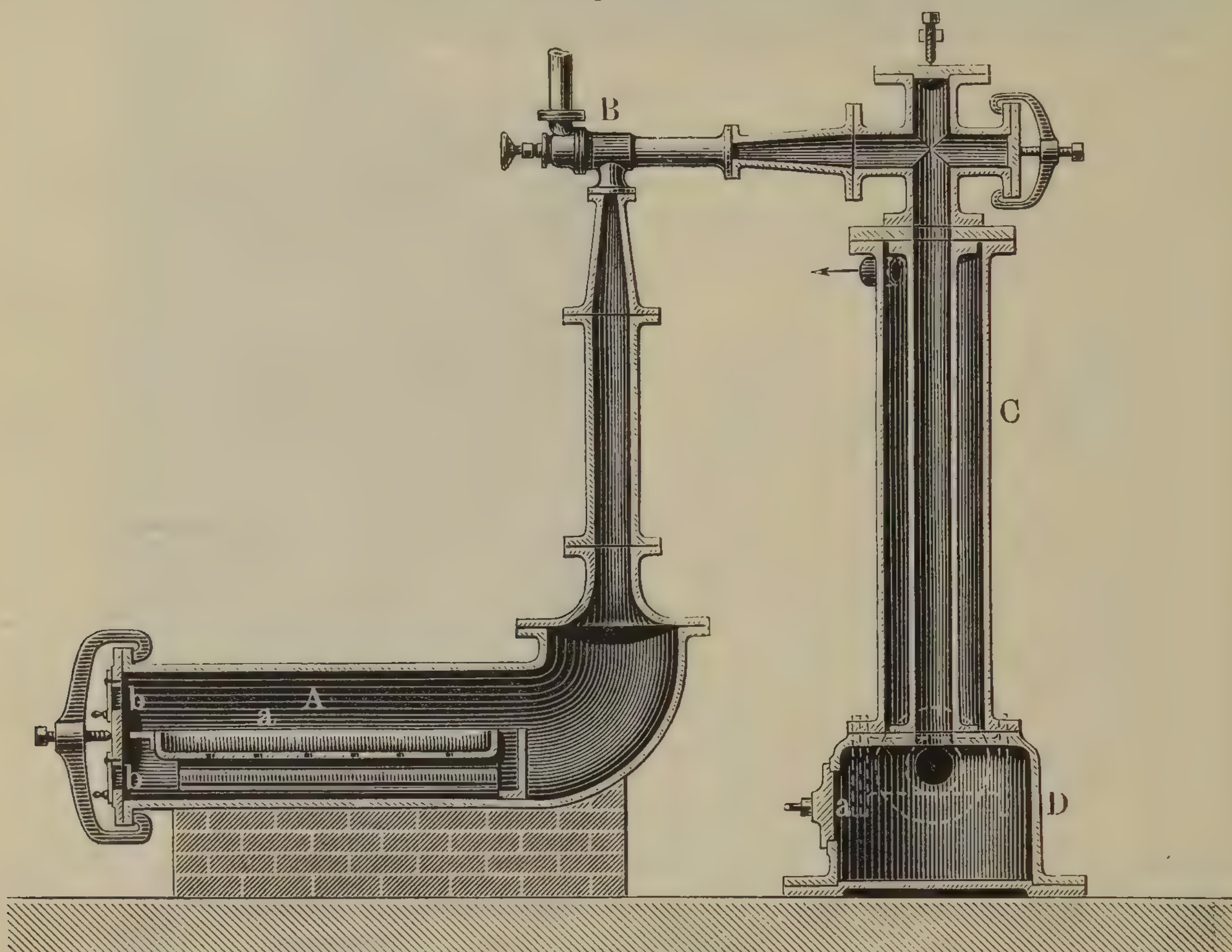
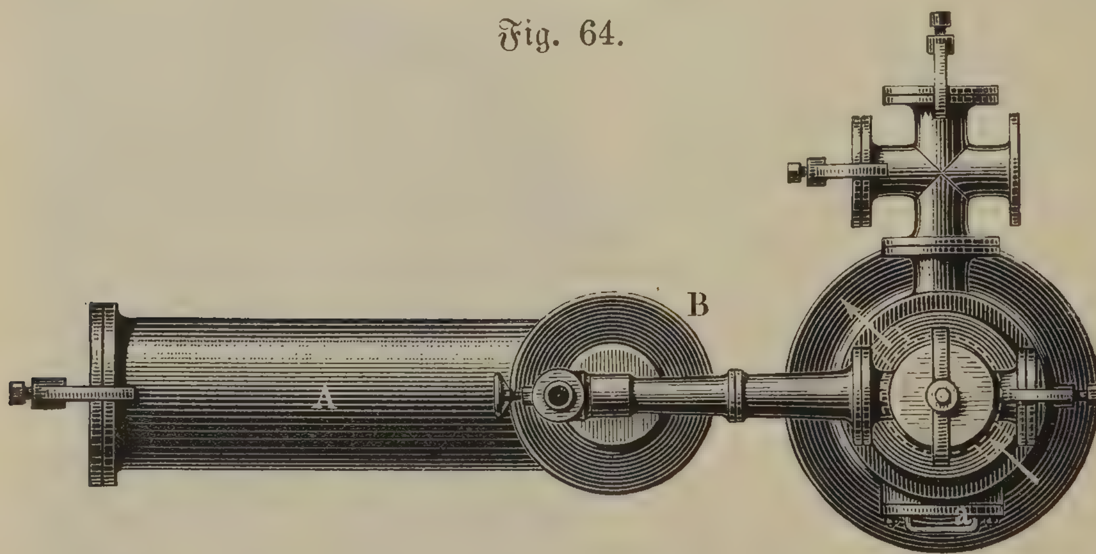


Fig. 64.



nur zum Eintritt der Luft und zum Ausräumen der Asche. Das Gewölbe *A* besteht aus 10 durch Bolzen vereinigten Stücken; es ist mit leichten Blechladen *E E* bedeckt, welche nach derselben Krümmung gebogen und mit einer Mischung von Lehm und Stroh überzogen sind; man kann sie mittels Kette, Rollen und Gegengewicht auf- und niederlassen. Dies dient zur Regulierung der Temperatur; wenn die Hitze im Ofen zu sehr steigt, so hebt man eines oder mehrere

der Bleche *EE* auf. Ein in einem Kupferrohr steckendes Thermometer *I* mit Läutevorrichtung erklärt seinen Zweck selbst. Die Gase gehen durch das Eisenrohr *F* fort, das auf einem dickwandigen Kasten *G* steht, aus dem der sich absetzende Schwefel durch *J* ausgezogen werden kann. Durch *H* kann man mehr Luft in das Rohr *F* zulassen. (Diese Vorrichtung für nachträgliche Verbrennung ist entschieden unvollständig.)

Zur Darstellung von kaltem und trockenem Schwefeldioxyd, frei von Schwefelsäure, wie es besonders zur Darstellung von Laugen für die Holz-Cellulose-Fabrikation erwünscht ist, empfiehlt Némethy (Deutsch. Pat. Nr. 48285) die Verbindung eines auswendig durch Wasser gekühlten Verbrennungsofens mit einer darunter angebrachten Kammer, die mit Eisenbohrspänen gefüllt ist, und worin die Schwefelsäure zurückgehalten wird. Von hier streichen die Gase durch eine Anzahl von schmalen, senkrechten Eisenkästen, die durch daran herablaufendes Wasser gekühlt werden, und dann in den zur Absorption durch Kalkmilch dienenden Apparat.

Bei dem Schwefelbrenner von C. H. Fish (Deutsch. Pat. Nr. 62216) ist die einzige wesentliche Abweichung von den längst bekannten Formen die, daß die Bodenplatte nach einem Ende zu etwas geneigt ist, so daß die brennende Masse zu einer Bewegung gegen dieses Ende zu veranlaßt wird, wobei eine Trennung des brennenden Schwefels von der Asche stattfindet. Der frisch beschickte Schwefel stößt die schon im Ofen befindliche vor sich her, so daß die Asche schließlich in eine am Ende angebrachte Vertiefung fällt, aus der sie sich leicht ausräumen läßt. Unter der Bodenplatte befindet sich eine Wasserpfanne, um den Boden durch aufgespritztes Wasser abkühlen zu können.

W. Maynard (Engl. Pat. Nr. 6982, 1884) verbrennt Schwefel in Schalen, welche in einer Kammer aufgestellt sind, und saugt die Gase aus dieser durch ein Schwanenhalsrohr ab, welches von der Kammerdecke in einen geschlossenen Kasten führt, der durch einen Trichter mit einem anderen darunter befindlichen Kasten verbunden ist. In diesen Trichter, dessen Seiten mit Rillen versehen sind, wird Wasser eingeleitet, welches beim Herum- und Hinablaufen einen Strudel bildet und die Gase aus der Verbrennungskammer absaugt. (Augenscheinlich soll diese Vorrichtung nicht zur Schwefelsäurefabrikation, sondern zur Darstellung einer Lösung von schwefliger Säure dienen.)

Der auf S. 244 abgebildete Apparat von Gebrüder Körting (Fig. 63 und 64) dient zur Darstellung kleinerer Mengen von schwefliger Säure zum Bleichen, für Leimfabrikation, Zellstofffabrikation, für Saturation von Zuckersäften u. s. w. *A* ist eine gußeiserne Retorte mit einer durchlöcherten Schale *a*, in welche der Schwefel kommt. *B* ist ein aus Hartblei gefertigter Körtingscher Injektor, welcher mittels eines Dampfstrahles Luft durch die Löcher *b b* nach *A* einsaugt und den Schwefel zur Verbrennung bringt. Die Dämpfe müssen nach unten in das innere Rohr des gußeisernen Kühlers *C* treten, in dessen rinförmigen Raum Kühlwasser von unten eintritt und oben wieder abläuft. Der Kasten *D*, auf welchem der Kühler steht, hält sublimierten Schwefel und andere Verunreinigungen zurück, und von hier führt ein Rohr das gereinigte Schwefeldioxyd nach dem Orte, wo es verbraucht werden soll.

Folgende Analyse des Verbrennungsrückstandes aus den Schwefelöfen rührt von Richardson her (aus Richardson and Watt's Chemical Technology, vol. I, part V, p. 198):

Natriumsulfat[1]	13,77
Calciumsulfat[2]	28,49
Calciumsilikat[2]	15,91
Natriumsilikat	1,10
Eisenoxyd und Tonerde	2,80
Wasser und Schwefelsäure[1]	13,05
Unlöslich	24,29
	99,41

Eine besondere Abkühlung der Gase ist in den einfachen, älteren Schwefelöfen in der Regel nicht nur unnötig, sondern sogar schädlich, so daß z. B. bei dem in Fig. 61 gezeichneten Ofen das vertikale Eisenrohr, welches die Gase in die Kammer leitete, durch Ummauerung vor Abkühlung geschützt werden mußte. Selbst wo man gar keine Abkühlung durch Vorwärmer, Dampfkessel u. s. w. stattfinden läßt, kommen die Gase oft nur 100 bis 120° warm in das Abzugsrohr, was nur eben hinreicht, um die Salpetersäure sich nicht kondensieren zu lassen, ehe sie in die Kammer gelangt — eine durchaus zu vermeidende Erscheinung. Wo man Wasserbehälter, Säurepfannen u. s. w. anwendet, soll die Temperatur des Gases zuweilen gar auf 40° herabkommen; in diesem Falle wird man unbedingt davon absehen müssen, den Salpeter in den Schwefelöfen zu zersetzen, und nur flüssige Salpetersäure für die Kammern verwenden können. Bei dem Blairschen oder Gloverschen kontinuierlichen Ofen jedoch steigt die Temperatur viel höher und muß, wie beschrieben, für Abkühlung gesorgt werden, wenn man nicht, was weit besser ist, die Hitze der Gase in einem Gloverturm oder sonst wie nützlich verwendet. Ganz anders steht es, wenn man die Schwefelofengase zur Herstellung von Calciumbisulfitlaugen für die Fabrikation von Papierstoff aus Holz verwenden will. Dann müssen die Gase nicht nur gekühlt, sondern auch möglichst von Schwefeltrioxyd befreit werden. Vergl. darüber Néméthys Apparat, S. 245, und später am Schlusse dieses Kapitels.

In Deutschland machten im Jahre 1900 33 Papierfabriken Sulfitcellulose mittels Rohschwefel, wovon sie 15 000 Tons verbrauchten, gegenüber 33 Fabriken, welche 70 000 Tons Schwefelkies verbrauchten. Beide zusammen stellten 350 000 Tons Sulfitstoff dar.

[1]) Das Natriumsulfat und die freie Schwefelsäure (vielmehr die als primäres Natriumsulfat vorhandene) rühren augenscheinlich vom Überschäumen der Salpetersäure her.

[2]) Der Kalk stammt jedenfalls teilweise von den Ziegelwänden des Ofens.

B. Die Darstellung von schwefliger Säure aus Schwefelkiesen.

1. Zerkleinerung des Schwefelkieses.

Der Schwefelkies, so wie er in den Handel kommt, ist allerdings immer schon so rein, daß eine Scheidung von Gangart nicht notwendig wird; dies ist nur der Fall bei dem aus Kohlen ausgelesenen Kiese (S. 36), welcher aber nicht eigentlich hierher gehört, da es dabei sich nur um ein lokal gebrauchtes Nebenprodukt handelt.

Dagegen ist allerdings eine Zerkleinerung der größeren Stücke zur vollständigen Abröstung des Kieses unbedingt erforderlich, und geschieht immer in den Fabriken selbst, ausgenommen einige Fälle, wo die Fabriken schon aus der Grube direkt Grubenklein (Schliech) beziehen. Die Mehrzahl der Fabriken lassen den Kies durch Handarbeit zerkleinern, wobei verschiedene Sorten sich sehr verschieden verhalten. Am härtesten sind die norwegischen Kiese; man muß bei diesen die großen Stücke mit Zuschlaghämmern von 10 kg Gewicht zerschlagen, was eine sehr mühsame Arbeit ist. Nächstdem kommt der Siegener Kies, welcher schon viel leichter zu zerkleinern ist. Noch leichter geht dies bei dem spanischen und portugiesischen und einigen französischen Kiesen: es fällt aber dabei schon sehr viel Kleines (10 Proz. und oft weit mehr). Am weichsten sind einige Sorten des Pyrits von Chessy, welche aus lose aneinander hängenden Kristallindividuen bestehen und beim Schlage mit dem Hammer in Pulver zerfallen; auch in Spanien kommen ähnliche grobkristallinische Erze vor. Diese Erze sind sehr unangenehm für die Verwendung als Stückkies.

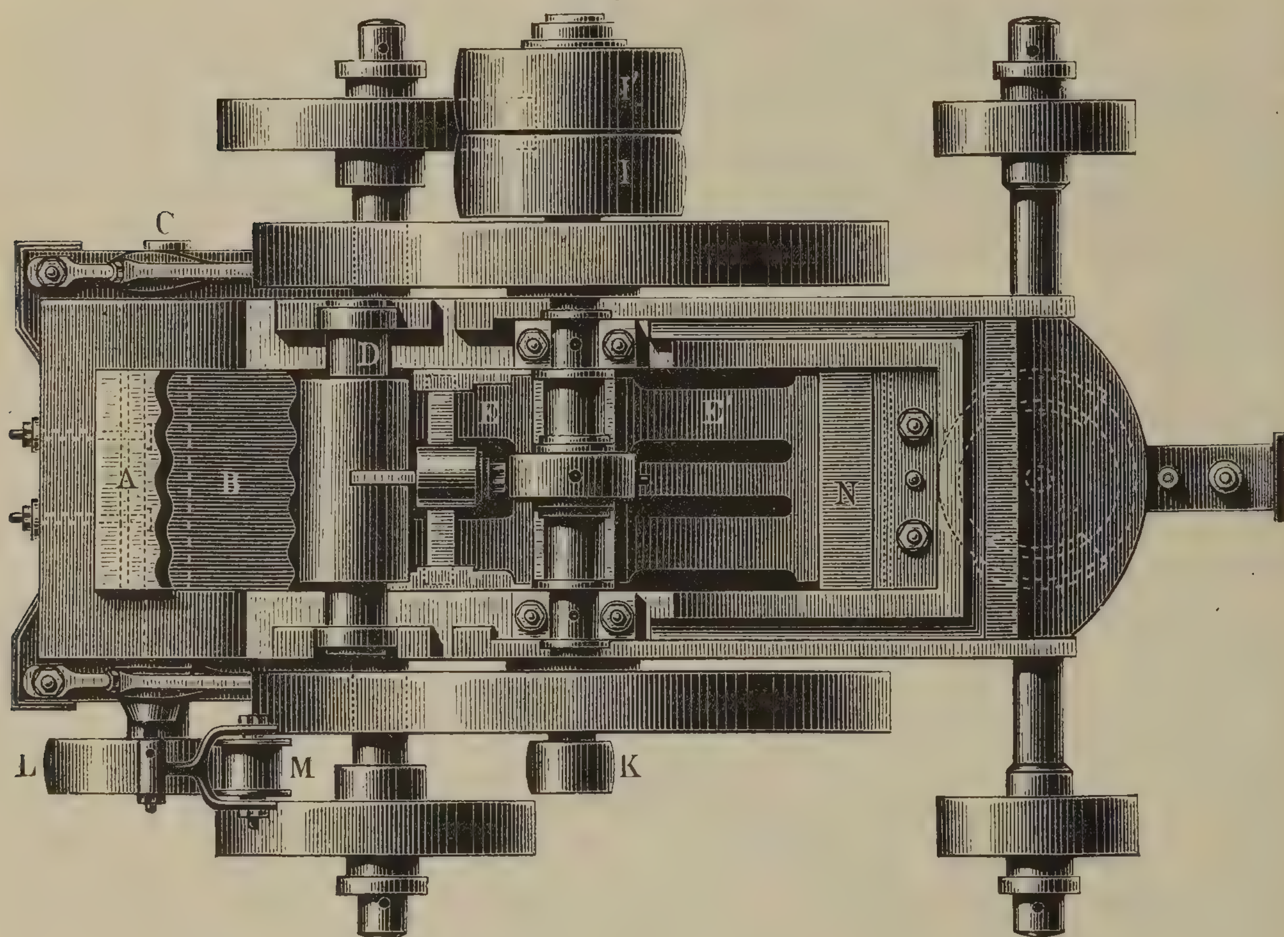
Man zerkleinert in England im allgemeinen die Erze so weit, daß sämtliche Stücke durch ein Sieb mit etwa $7^1/_2$ cm Maschenöffnung gehen. Auf der anderen Seite sucht man so wenig wie möglich Kleines zu machen; das zerschlagene Gemenge muß noch einmal gesiebt werden, um das Kleine auszuhalten, und zwar nehmen manche Fabriken die Maschenöffnung des Siebes gleich 12 mm, andere nur gleich 6 mm. Was auf dem Siebe bleibt, ist Stückkies (Stuferz); was durchfällt, ist Kleines, Schliech oder Staub; beide müssen besonders behandelt werden. Es ist sehr wichtig, daß das Erz weder in zu großen noch zu kleinen Stücken angewendet werde; im ersteren Falle brennt es sich nicht ganz durch; es bleiben rohe Kerne im Inneren der Abbrände, wie man nach deren Zerschlagung leicht sieht; auch werden diese großen Stücke beim Rösten zu heiß und können, unter Bildung von FeS, schmelzen und schlacken, worüber später mehr gesagt werden wird. Wenn die Stücke aber wieder unter eine bestimmte Größe sinken, so verwehren sie den Zutritt der Luft in zu hohem Grade, und ähnliche Erscheinungen treten ein, wie im vorigen Falle.

Augenscheinlich kann man Kiesöfen nur dann in möglichst vorteilhafter Weise betreiben, wenn das Erz in möglichst gleichförmig großen Stücken gebrannt wird, und es wäre daher das Beste, obwohl es praktisch kaum durchführbar ist, das zerkleinerte Erz in eine Anzahl von verschiedenen Korngrößen zu sondern und diese in verschiedenen Öfen zu brennen. In Oker wurde früher das Erz auf Nußgröße gebrochen, um in den später zu beschreibenden Röstofen gebrannt

zu werden. Für die heute dort allein angewendeten tiefen Schachtöfen bricht man das Erz in Stücken von 6 cm Seite. Das Feine wird durch ein Sieb mit 6 mm Maschenweite gesiebt und in den später zu beschreibenden Rhenaniaöfen abgeröstet.

Wegen der großen Mühe und Arbeit, welche das Zerkleinern von Schwefelkies verursacht, hat man schon seit Jahren die mechanischen Steinbrechmaschinen für diese Arbeit eingeführt, die zunächst zum Zerschlagen von Chausseesteinen für makadamisierte Straßen bestimmt worden waren. Sehr verbreitet ist die Maschine von Blake, die von der Maschinenfabrik von Marsden in Leeds gebaut wird und durch die Figuren 65 und 66 veranschaulicht wird. — Sie wird in verschiedenen Größen angefertigt und variiert dem entsprechend

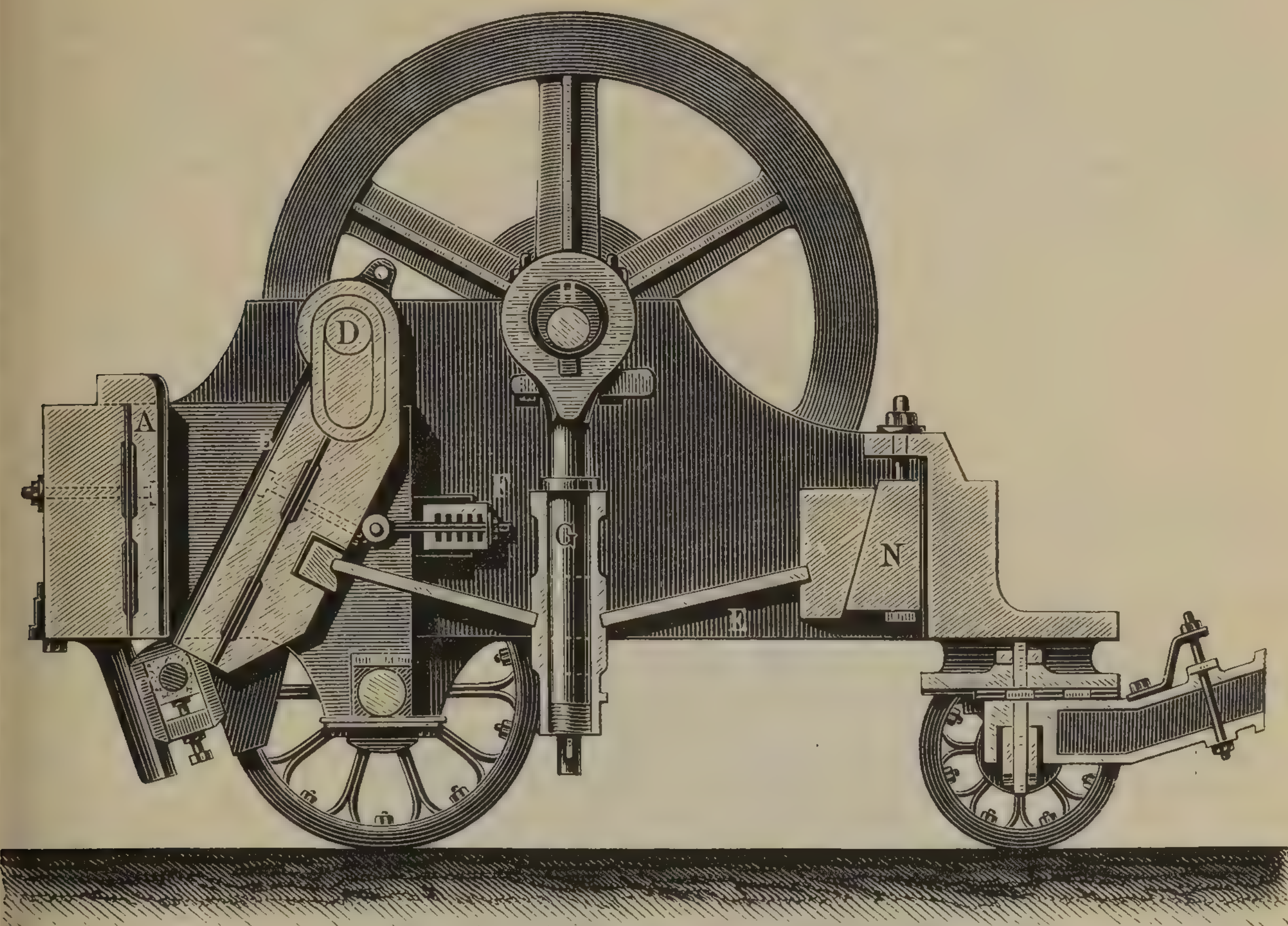
Fig. 65.



sowohl in ihrer Leistungsfähigkeit, als auch in der Größe der durch sie zu bewältigenden Steine. *A* und *B* sind die beiden arbeitenden Teile, die „Backen" (jaws) der Quetsche. *A* steht fest und vertikal, *B* ist beweglich und schließt mit *A* einen etwa 72° messenden Winkel ein, indem sie um die festliegende Achse *D* in kleinen Schwingungen oszilliert. Diese Bewegung wird der Backe *B* durch den Kniehebel *EE'* mittels des Kurbelgetriebes *GH* von der Schwungradwelle *H* aus mitgeteilt, und zwar so, daß der Kniehebel die Backe *B* gegen die aufgegebenen Steine drückt, während der Rückgang von *B* durch die Gummifeder *F* bewirkt wird. Der Kniehebel ist mittels der hinter dem Schenkel *E'* liegenden Keilvorrichtung *N* verstellbar. Die Walze *C* bewirkt das regelmäßige Auswerfen der zerkleinerten Steine und erhält ihre Bewegung durch Riemenbetrieb von der Hauptwelle *H* aus mittels der Scheiben *K* und *L* nebst der Spannrolle *M*. Die Umdrehung der Schwungrad- und Kurbelwelle *H* geschieht

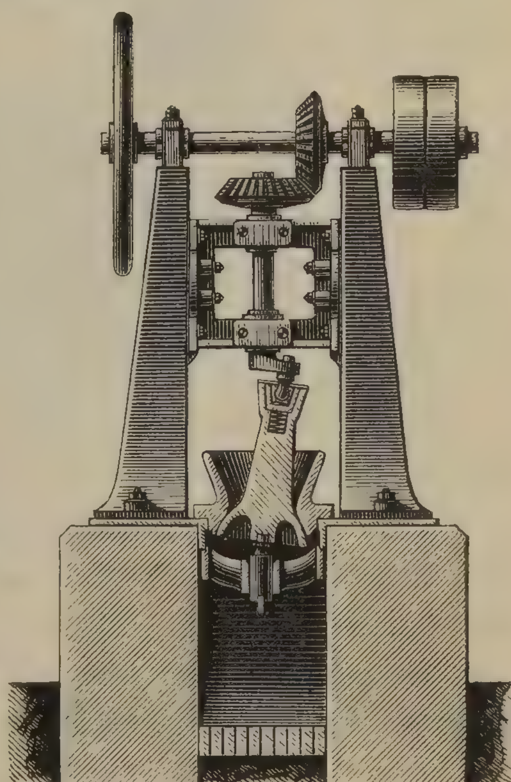
durch Riemenbetrieb, wofür die Fest= und Losscheibe I und I' angebracht sind. Unten endigt die Maschine in einen vierrädrigen Wagen. Sie macht starkes Geräusch und ist Reparaturen ziemlich viel ausgesetzt, doch sind die hauptsächlich leidenden Teile, die „Backen", zum leichten Auswechseln eingerichtet.

Fig. 66.



Die Blakesche Maschine ist von Broadbent & Son zu Staleybridge dadurch verbessert worden, daß zum Zurückziehen der Backen an Stelle der in Kautschuk eingebetteten Spiralfeder eine einfache, leicht adjustierbare Hebelverbindung mit dem Druckarm des Kniehebels angewendet wird; dadurch wird der mit der ursprünglichen Arbeitsart verbundene Kraftverlust vermieden. Leistung je nach Größe der Maschinen 40 bis 130 Tons in 10 Stunden; Preis 140 bis 375 Pfd. Sterl. (2800 bis 7500 Mk.; Dingl. polyt. Journ. 224, 249). Zu Oker (nach Bräuning) betreibt eine Dampfmaschine von 12 Pferdestärken zwei terrassenförmig übereinander stehende Brecher, von denen der obere die groben Stücke empfängt, der untere sie zu dem dortigen Kiesbrennerformat zerkleinert. Die Leistung ist dort bei harten Erzen, wenn man bis zu 6 cm Seite der Stücke heruntergeht, nur 60 Tons, dagegen 72 Tons pro Schicht von 10 Stunden bei milderen Erzen.

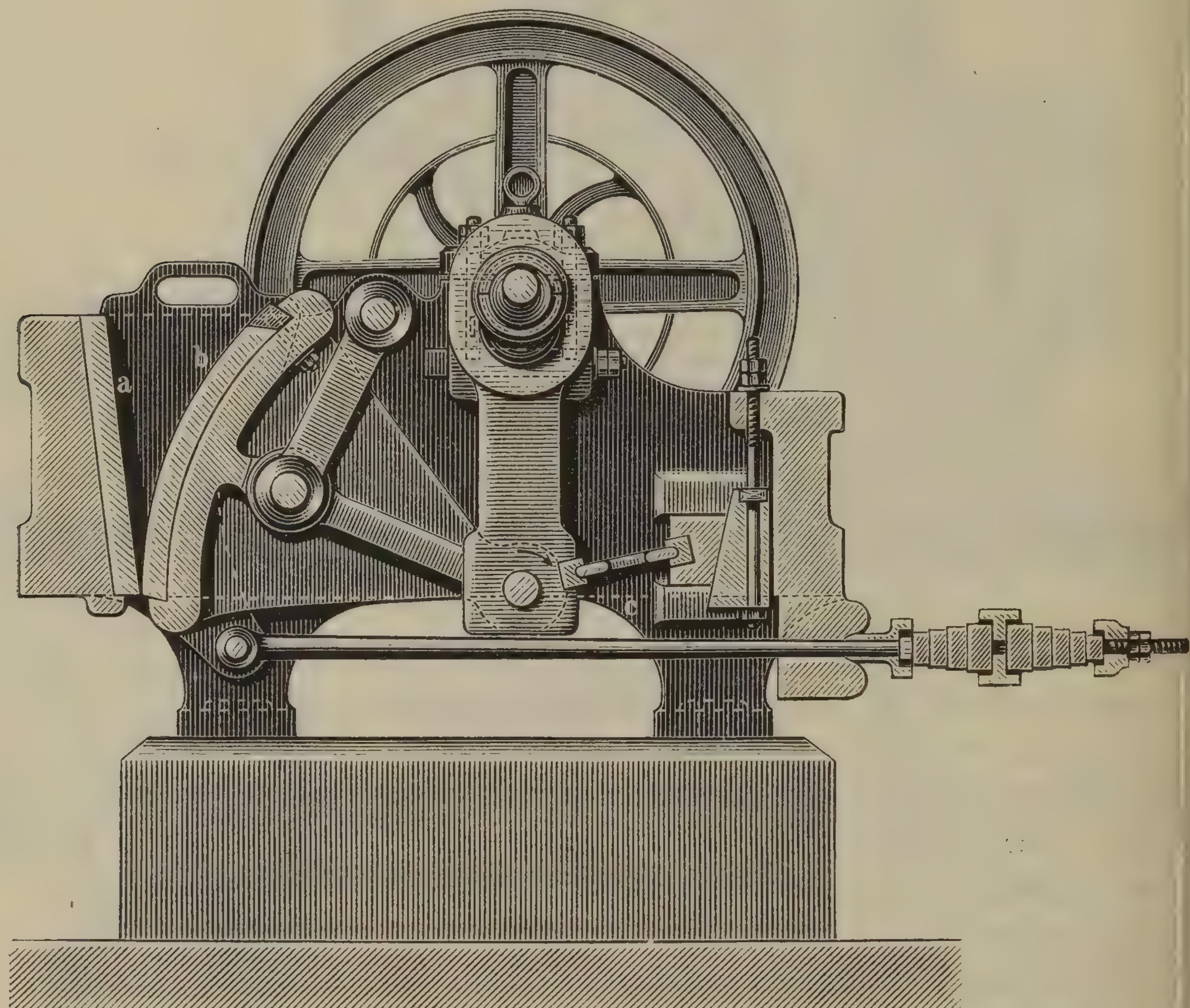
Fig. 67.



Eine neue Zerkleinerungsmühle ist von Motte in Dampremy bei Charleroy erfunden worden und wird von der Märkischen Maschinenbauanstalt in verbesserter Gestalt (Fig. 67 a. S. 249) gebaut (Deutsch. Pat. vom 16. Oktober 1877). Ihr Prinzip ist das einer eigentümlichen Reibschale mit hohlem Boden; eine Keule wirkt darin in zermalmender Weise (Dingl. polyt. Journ. 227, 58).

Neuere Steinbrechmaschinen sind u. a. folgende: Diejenige von Durand und Chaptal, bestehend aus einer Anzahl von Hämmern, die an einer horizontalen Welle angebracht sind. Sie soll weniger Staub als andere verursachen. Die kleineren brechen 8 bis 25 Tons in 10 Stunden mit zwei bis drei Pferdestärken, die größeren 80 bis 130 Tons mit sechs Pferdestärken.

Fig. 68.



Vaparts Schleudermühle (Adresse: Chênée, Vieille-Montagne) arbeitet mit Zentrifugalkraft.

Die Maschinenbauanstalt Humboldt zu Köln (Deutsch. Pat. Nr. 1906) will mit ihren Maschinen für gleiche Kraft doppelt so viel als die früheren leisten.

Vergl. auch Brown (Scient. Amer. 1879, p. 124) und Welter (Deutsch. Pat. Nr. 7494).

Fig. 68 zeigt den von Ernst Maetz in Berlin S.W. gelieferten „Sektorator" von Breuer. Eine gerade Backe *a* ist mit dem Gestell fest verbunden; die bewegliche Backe *b* bewegt sich in zwei Stahlzapfen gegen *a*. Dadurch, daß die eine Backe gerade, die andere gekrümmt ist, wird ein Ausweichen

des Erzes nach oben gehemmt. Die Öffnung am Boden ist durch einen Keil während der Arbeit regulierbar. Hinter dem Excenter befindet sich eine Gußeisenplatte *c*, die absichtlich so schwach gehalten ist, daß im Falle zu großer Beanspruchung der Maschine dieser leicht ersetzbare Teil zuerst nachgeben muß.

Selbst in einigen großen Fabriken zieht man es vor, von Steinbrechmaschinen abzusehen, hauptsächlich aus zwei Gründen. Der erste ist, daß sie mehr Grus und Staub machen als die Zerkleinerung von Hand; doch scheint dies nicht mehr viel Gewicht zu haben, seitdem man das Pyritklein noch vorteilhafter als die Stücke brennen kann. Ein anderer Grund ist der, daß es in größeren Fabriken stets eine Anzahl von Leuten gibt, welche für andere Arbeit invalidiert, oder welche zeitweise unbeschäftigt sind, die man aber sehr gut zum Steinbrechen anstellen kann.

2. Stückkiesöfen.

Bei den zum Rösten von Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation bestimmten Öfen hat man zunächst zwischen solchen zu unterscheiden, die zum Brennen von Stückkies, und solchen, die für pulverförmigen Kies (Feinkies, Schliech) bestimmt sind. Es ist durchaus nötig, beide Sorten auseinander zu halten und ganz verschiedene Apparate oder mindestens andere Verfahren für sie anzuwenden, denn wenn das zerkleinerte Erz ohne Absieben des Pulvers in die Röstöfen gestürzt würde, so würden sich die Luftkanäle, welche immer zwischen den Stücken bleiben müssen, bald teilweise mit Pulver zusetzen; dadurch würde die Luftzuführung ganz unregelmäßig; es bilden sich Schlackenkuchen (Sauen) und eine regelmäßige Arbeit ist dann völlig unmöglich. Außer dem bei der Zerkleinerung fallenden gröberen und feineren Pulver gibt es noch im Handel eine große Menge von solchem, welches durch nasse Aufbereitung gewonnen wird, also von vornherein als „Schliech" auftritt.

Wenn kupferiger Kies ohne Rücksicht auf die Verwertung des Schwefels geröstet wird, nur zum Zwecke der Gewinnung des Kupfers, so werden meist gar keine Öfen dazu verwendet, sondern das Erz wird in „Haufen" oder „Stadeln" geröstet. Dies geschieht in sehr großem Maßstabe in Südspanien; aber der dadurch der Gesundheit und der Pflanzenwelt zugefügte Schaden war so groß, daß ein Gesetz erlassen wurde, um die Fabrikanten zur Abstellung des Übelstandes zu zwingen. Verschiedene Vorschläge sind nun gemacht worden, um der Notwendigkeit zu entgehen, eine entsprechend große Menge von geschlossenen Öfen mit Zubehör zu erbauen. Nach Fleming (Engl. Pat. Nr. 10153, 1887) soll man über dem Rösthaufen und noch bis zum oberen Drittel der Seiten hinab, soweit Gase entwickelt werden, eine inwendig mit Teer angestrichene und oben mit einem schlecht leitenden Material bedeckte eiserne Haube anbringen, welche mittels Ketten an zwei Paaren von Kranpfählen aufgehängt und durch Eisenstreifen verstärkt ist. An einem Ende der Haube befindet sich ein Rohr, durch welches die Röstgase in Kondensationskanäle geführt werden, wo sich arsenige Säure niederschlägt, worauf dann die Gase in Bleikammern gehen. Wenn zu viel Luft dabei ist, läßt man die Gase noch durch Röstöfen gehen; im

umgekehrten Falle läßt man Luft durch Schieber in den Kanälen zutreten. (Abgesehen von allen anderen Einwürfen gegen dieses Verfahren darf man auch sagen, daß die mit Teer angestrichene Eisenhaube nur eine sehr kurze Lebensdauer haben würde.)

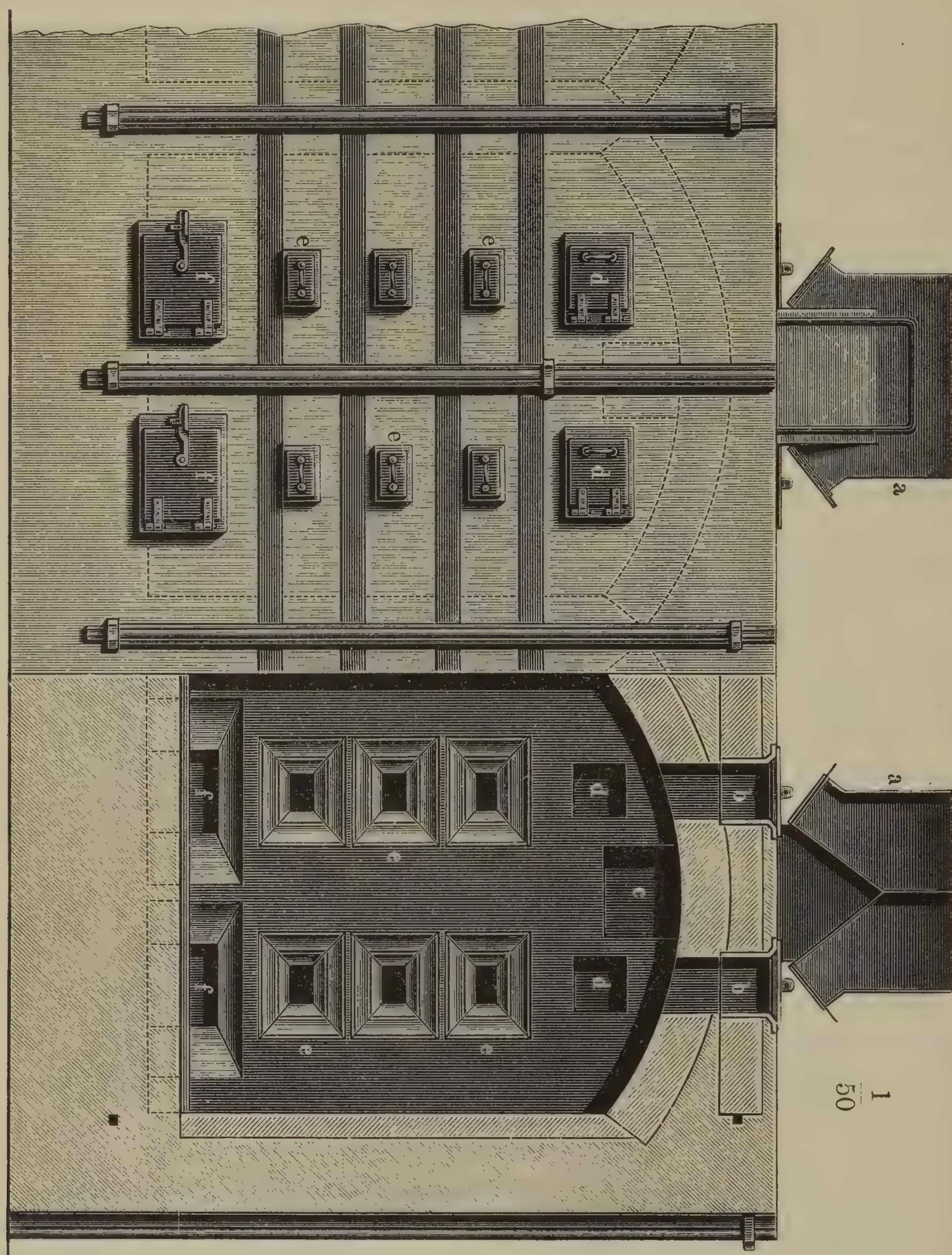


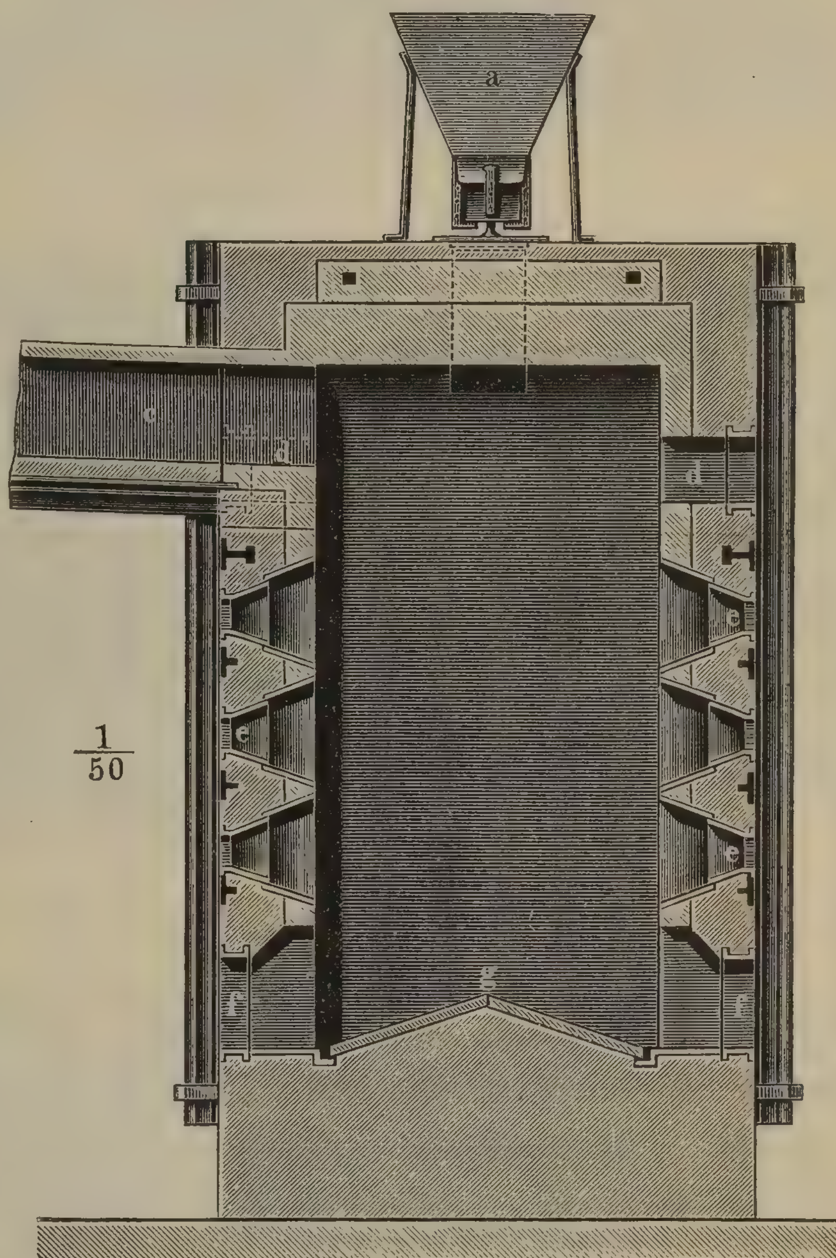
Fig. 69.

Die Verbrennung des Stückkieses für die Schwefelsäurefabrikation findet stets in solcher Weise statt, daß die Verbrennungswärme zur Unterhaltung des Prozesses ohne Anwendung von besonderem Brennstoff ausgenutzt wird. Dies geschieht vermittelst Schachtöfen, welche auch in Deutschland häufig mit dem englischen (oder eigentlich keltischen) Worte „kiln" bezeichnet werden. In der 1. Aufl. d. W. **1**, 133 bis 136 sind die älteren Formen von Pyritöfen abgebildet und beschrieben, wie derjenige von Farmer

die erste Form der Schachtöfen ohne Rost, die Kilns zu Oker zum Rösten der Erze vom Rammelsberg. Diese Öfen (außer demjenigen von Farmer) besitzen keinen Rost und werden noch immer für arme Erze, Bleistein u. s. w. angewendet. Auch findet sich in der 1. Auflage die Beschreibung der ganz veralteten belgischen Herdöfen und Marseilleröfen (S. 138 bis 140). Auch in der 2. Aufl. d. W. finden sich einige jetzt veraltete und daher hier nicht wiedergegebene Öfen, vor allem die älteren Freiberger Öfen (I, 196 bis 199). Statt dieser bin ich durch die Güte der betreffenden Amtsstellen imstande, hier die heutzutage (1902) in den königlichen Hüttenwerken zu Freiberg und dem Kommunionhüttenwerke zu Oker gebrauchten Öfen zu beschreiben.

Für arme Erze und Hüttenprodukte, die man abrösten muß (S. 68 ff.), braucht man eine Art von Öfen, die sehr verschieden von für eigentlichen Schwefelkies in Stücken überall gebräuchlichen Rostbrennern ist. Die heute (1902) auf der Muldenhütte bei Freiberg arbeitenden Öfen (Kilns) sind in Fig. 69, 70 und 71 (letztere auf S. 254) gezeigt. Sie dienen für arme, blendehaltige Schwefelkiese und Arsenkiese, wie auch für Bleistein und Kupferstein. Statt der Roste sind hier schräge Gußplatten *g* angebracht. Die Luft tritt nicht mehr durch besondere Kanäle, sondern durch die Austrage- und Arbeitsöffnungen ein. *a* zeigt den Fülltrichter, *b* den Kanal, durch den das Erz in den Ofen gelangt, *c* die Gaseintrittsöffnung, *d* Öffnungen zum Ausbreiten der Beschickung, *e* Arbeitsöffnungen, *f* Austragsöffnungen. Jeder Ofen röstet etwa 1250 kg Kies in 24 Stunden ab, und zwar auf 4 bis 5 Proz. S in den Abbränden. Fünf Öfen sind zu einer Batterie verbunden.

Fig. 70.

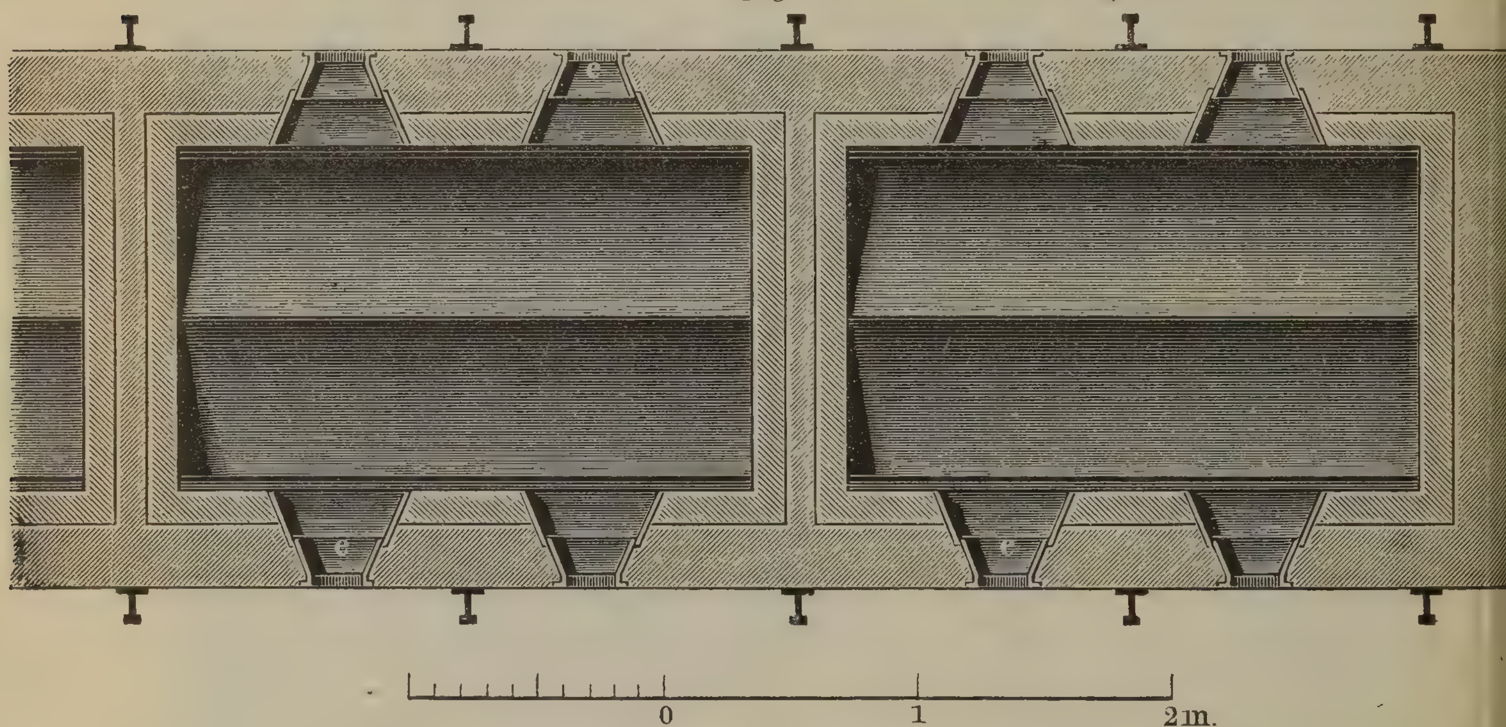


Für reichere und reinere Kiese verwendet man in Freiberg Rostbrenner, bestehend aus drei Öfen, jeder mit einer Rostfläche von 2,5 qm und 1,25 m Abstand in den beweglichen Rosten bis zum Gewölbescheitel. Jede Batterie röstet etwa 1800 kg Kies in 24 Stunden auf 2 bis 3 Proz. S herab.

In Oker verwendet man ganz ähnliche Öfen in zwei Größen. Die tieferen Öfen (2,8 m tiefe Erzschicht) dienen für ärmere Erze, die weniger tiefen (mit einer Erzschicht von 1,75 m) für die reicheren Erze, nach der S. 68 f. gegebenen Klassifikation. Für diese Erze haben sich die früher dort angewendeten Rostbrenner nicht bewährt und sind abgeworfen worden.

Schachtöfen (Kilns) der eben beschriebenen Art muß man für Abröstung von armen Erzen, Stein u. s. w. verwenden, wo die Hitze nicht hoch genug steigt und die Schwefelsäure nur Nebenprodukt ist. Wenn man aber, wie in der eigentlichen Schwefelsäurefabrikation, Kiese mit über 40 Proz. Schwefel verwendet, so werden diese stets in Öfen mit Rost und Aschenfall abgeröstet. Die dadurch bewirkte Verbesserung im Gange der Öfen ist in der Tat sehr groß. Wo die Luft nur durch eine Schicht von abgeröstetem Kies (Abbränden) hindurchtreten muß, ist an die Regulierung ihrer Menge auf diesem Wege gar nicht zu denken; eine solche kann dann nur durch Schieber am anderen Ende

Fig. 71.



des Ofens geschehen. Wichtiger noch ist es, daß die Verteilung der Luft im Ofenraume dabei eine sehr unregelmäßige ist; je nach dem größeren oder geringeren Widerstande, den einzelne Stellen darbieten, wird die Luft durch die Kiesschicht sehr ungleichmäßig durchstreichen, und zwar gerade da am wenigsten, wo am meisten Kies liegt, wo man sie also am meisten gebraucht. Die Anbringung eines Rostes und verschließbaren Aschenfalls ändert die Sachlage dahin, daß schon durch die Aschenfalltür nur eine bestimmte Luftmenge zugelassen wird, und daß ferner diese Luft sich zunächst gleichförmig unter dem Rost verteilen und über den ganzen Querschnitt des Ofens hin aufsteigen muß. Dadurch sind dann, bei viel vollständigerer Durchschnittsröstung der Kiese, reichere Gase zu erzielen, was mit einem besseren Kammerbetriebe, höherer Ausbeute an Schwefelsäure und geringerem Verbrauche von Salpeter gleichbedeutend ist. Ferner wird die Operation des Ausziehens eine viel regelmäßigere und gewährt größere Garantie, daß nicht unverbrannter Kies mit-

Fig. 72.

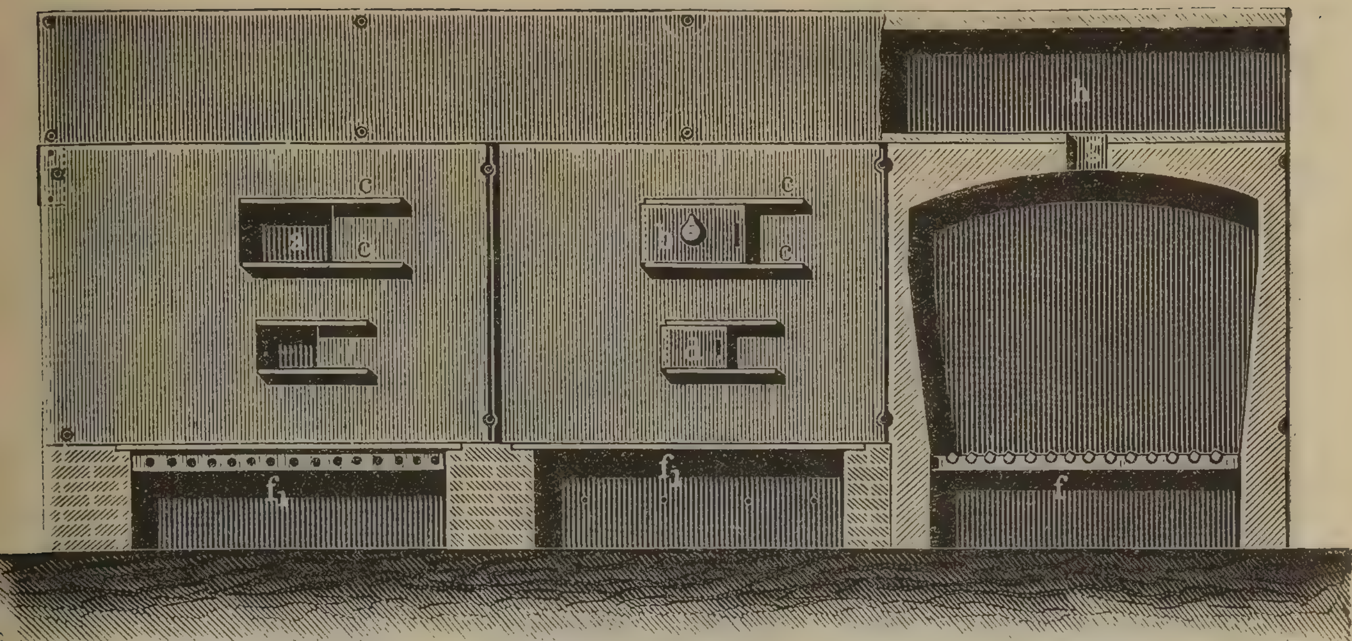


Fig. 73.

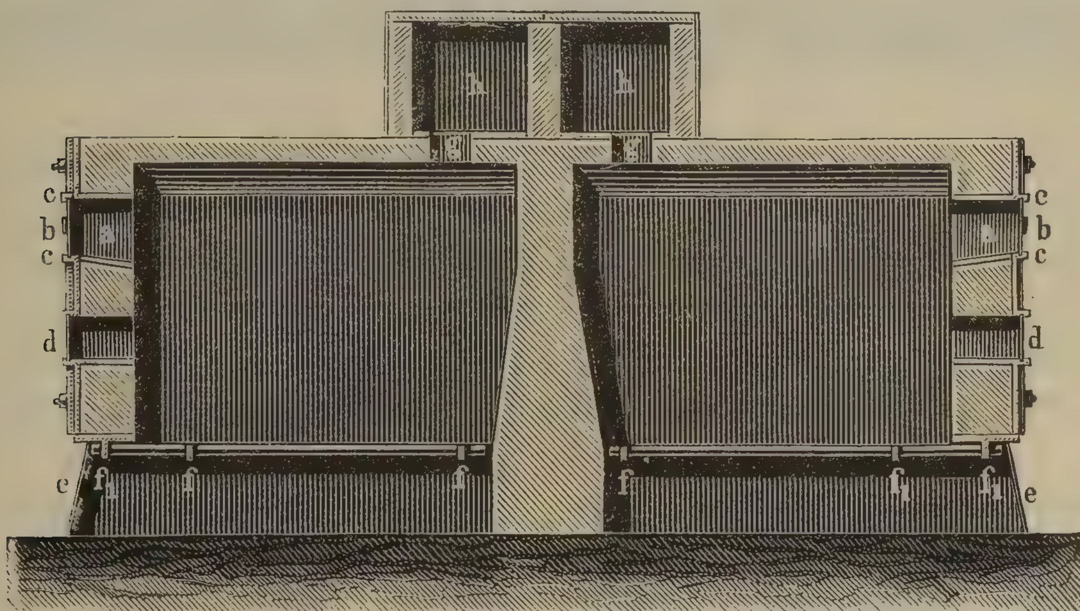
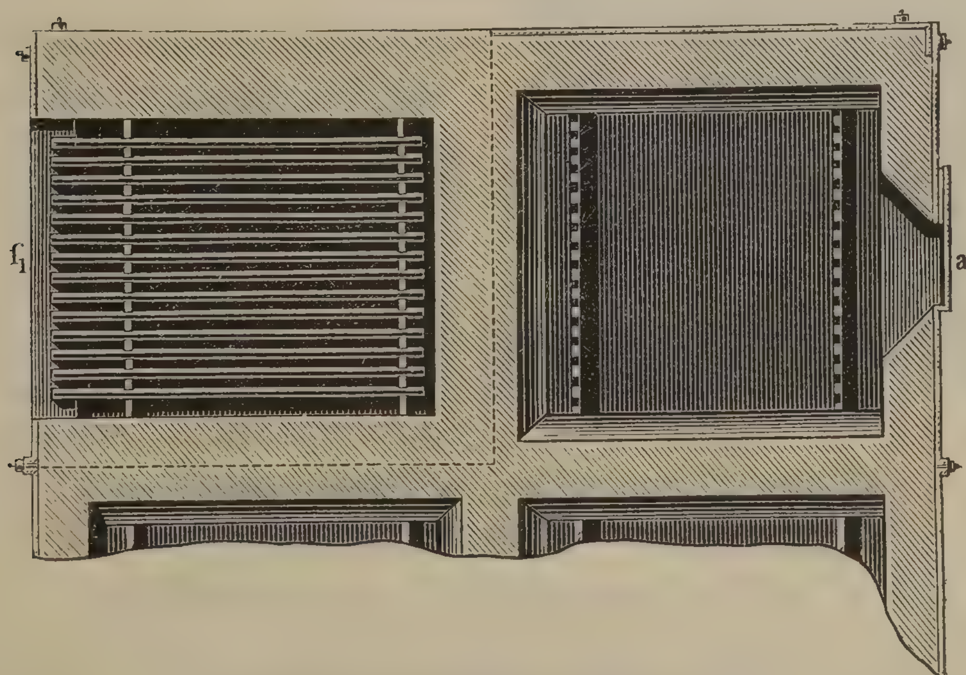


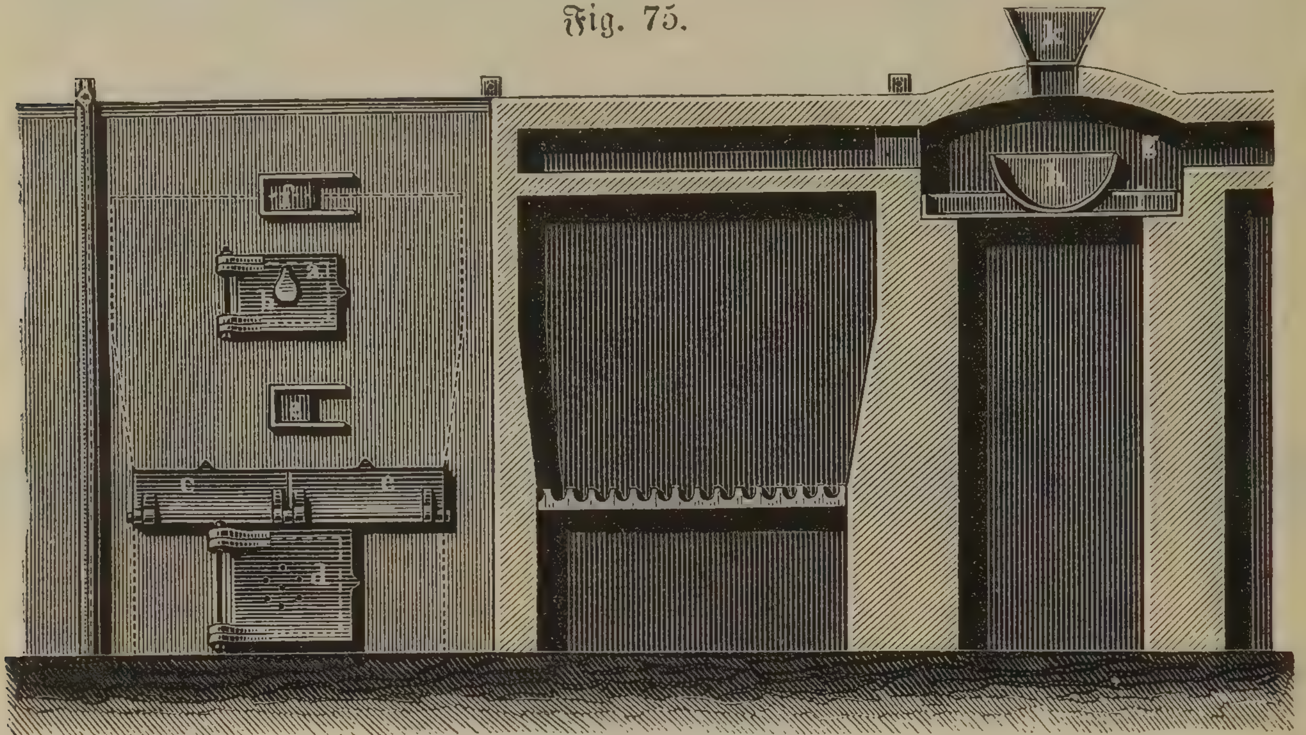
Fig. 74.



Maßstab für Fig. 72 bis 76. 1 : 50.

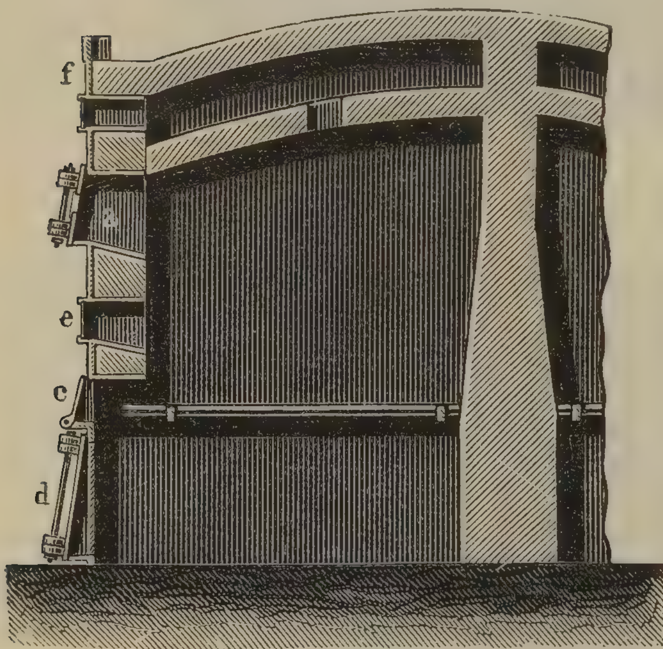
kommt. Endlich kommt es nicht so oft vor, daß im Ofen sich Schlackenkuchen oder Sauen bilden, obwohl bei mangelhafter Führung dies auch bei Vorhandensein von Rosten sehr bald eintreten wird.

Fig. 75.



An die Einführung der Roste schlossen sich später andere Verbesserungen; zunächst eine Verringerung der Höhe der Kiesöfen, welche sie sehr viel handlicher für das Bearbeiten machte und namentlich bei leichter schmelzbaren Erzen äußerst günstig wirkte, obwohl man dabei an manchen Orten bis zu dem anderen Extreme gar zu dünner Kiesschichten gegangen ist.

Fig. 76.



Die englischen Rostbrenner, wie sie sich um das Jahr 1860 in diesem Lande entwickelt haben und heute überall für gewöhnlichen Stückkies in Verwendung stehen, seien nun genauer beschrieben. Die Figuren 72, 73 und 74 (a. S. 255) zeigen eine einfachere Konstruktion, wobei man mit Herdgußplatten auskommt, während die Frontplatten der Figuren 75 und 76 schwierigere Gußstücke sind und dabei durch die Hobelbank, Drehbank u. s. w. nachgearbeitet werden müssen; sie kosten deshalb doppelt so viel, sind freilich auch viel sauberer aussehend und namentlich darum reinlicher, weil kein Kalkmörtel zum Dichten der Türen nötig ist. Übrigens kommt es auch bei diesen Frontplatten vor, daß sie sich werfen, wo dann die Türen nicht mehr dicht schließen und doch verkleistert werden müssen.

In Fig. 72 sind zwei Öfen in Vorderansicht und einer im Durchschnitt gezeigt; an dem ersten Ofen sind die Türen der Arbeits- und Aschenöffnungen

weggenommen. Fig. 73 ist ein Querdurchschnitt, welcher zeigt, wie zwei Ofenreihen aneinander gebaut sind. Fig. 74 ist ein Grundriß, wobei ein Ofen gerade über dem Roste, die anderen in der Mitte der Türöffnung durchschnitten gedacht sind. *a* ist die Arbeitsöffnung mit der Tür *b*, welche in den an die Frontplatte angegossenen, mit Nuten versehenen Schienen *c c* geht. In ganz ähnlicher Weise geht die kleine, nur in Ausnahmefällen zu öffnende Tür *d*. Die entsprechenden Maueröffnungen sind durch Eisenplatten geschützt. *e* ist der bewegliche Deckel des Aschenfalles, mit Luftlöchern versehen. *f f* sind die Roststräger, deren vorderster f_1 zugleich die Bodenplatte für die Vordermauer trägt und mit runden Löchern durchbohrt ist, während *f f* halbrund ausgeschnitten sind. Die Deckgewölbe sind parallel mit den Arbeitsöffnungen gespannt, sie sind durch die Füchse *g g* in Verbindung mit den Gaskanälen *h h* gesetzt. Letztere sind, sowie der Ofenbau selbst, ganz mit gußeisernen Platten armiert und mit Tonfliesen bedeckt.

Eine etwas kostspieligere, aber vollkommenere Einrichtung zeigen Fig. 75 und 76 in Vorderansicht, Längsdurchschnitt und Querschnitt. *a* ist die Arbeitstür mit der Schiebeklappe *b* zum Beobachten des Ofeninnern; sie geht in Angeln und liegt, wie man aus Fig. 76 sieht, auf einem an die Frontplatte angegossenen, schief nach unten hervorragenden Vorsprunge auf, wobei die Berührungsflächen glatt abgehobelt und geschliffen sind, um luftdichten Schluß zu gewähren. Ganz in derselben Weise sind die Türen *c c* für die Roste und *d* für den Aschenfall gebaut, während die kleine Arbeitstür *e* und die in den Zugkanal führende Tür *f*, welche selten geöffnet werden, auf dieselbe einfache Weise wie in Fig. 72 konstruiert sind. Die Öfen sind als die letzten der Reihe dargestellt, so daß sich der später genauer zu besprechende Salpeterofen *g* mit dem Halbcylinder *h*, der Bodenplatte *i* und dem Trichter *k* unmittelbar daran schließen. Die Zeichnungen sind alle im Maßstabe von 1 : 50 angefertigt und die Dimensionen aus denselben abzunehmen.

Die englischen Kiesöfen (Pyrites burners) oder Kilns haben einen mäßigen Horizontalquerschnitt, etwa 1,20 bis 1,50 m Breite und 1,35 bis 1,8 m Tiefe (von vorn nach hinten) in der Ebene des Rostes (Öfen mit nur 1 qm Querschnitt, wie sie in einigen technischen Werken als gewöhnlich in England angegeben werden, hat der Verfasser nirgends gesehen). Die Innenwände des Ofens steigen zuweilen ganz senkrecht auf; öfters jedoch läßt man die beiden Seitenwände und die Hinterwand nach oben bis zur Höhe der Arbeitstür ein wenig schräg zurücktreten, jedoch kaum jemals mehr als 22½ cm, häufig nur 15 cm der Breite nach und halb so viel von vorn nach hinten; darüber steigen die Wände wieder senkrecht bis zur Gewölbehöhe auf. Die viel dünnere (22 cm), außen fast immer mit einer Gußeisenplatte von 25 bis 37 cm Dicke bekleidete Vorderwand steigt senkrecht auf und ist von den verschiedenen Arbeitsöffnungen durchbrochen. Der Aschenfall besitzt entweder senkrechte Wände oder ist nach unten etwas zusammengezogen, um das Ausräumen der Abbrände zu erleichtern. Die Tiefe des Aschenfalles wechselt von 40 bis 60 cm; das Niveau der Arbeitstür, welches die Höhe der Kiesschicht bestimmt, findet sich zwischen 52 und 75 cm über dem Roste schwankend; jedoch ist 52 cm, nach Erfahrungen des

Verfassers und übereinstimmenden Ansichten der englischen Techniker, zu wenig und 75 cm zu viel, wenigstens bei Erzen von Durchschnittsqualität; das richtige Mittel liegt zwischen 61 und 71 cm, aber näher der oberen Grenze. In Deutschland werden überwiegend geringere Schichthöhen, gewöhnlich 50 cm und selbst bis 40 cm hinunter, angewendet; als Grund dafür wird meist die Furcht vor Sauenbildung angegeben, was durch die englischen Erfahrungen mit den gleichen Erzen als unbegründet erwiesen wird. Die Höhe vom oberen Niveau der Kiesschicht bis zum Widerlager des Deckgewölbes beträgt gewöhnlich etwa ebenso viel wie diejenige der Arbeitstür (24 bis 30 cm) und bis zum Scheitel des Gewölbes weitere 20 bis 33 cm. Dies Deckgewölbe selbst ist entweder (wie allgemein in den Newcastler Fabriken) seitlich gesprengt, also von einer gemeinschaftlichen Trennungswand zweier Öfen zur anderen, mit dem Vorteil einer großen Entlastung der Mauern und bequemeren Arbeitens durch die Arbeitstüren hindurch; oder (wie in Lancashire gebräuchlich) von vorn nach hinten, was jedoch mehr nur in dem Falle anzuraten ist, wo zwei Reihen von Öfen mit der Rückseite aneinander gebaut sind, und wo man dann das Gewölbe über beide Reihen zugleich, mit einer Stützwand in der Mitte, sprengt (s. Fig. 76 a. S. 256). Die Anordnung der Öfen in zwei mit dem Rücken aneinander stoßenden Reihen empfiehlt sich übrigens, wo es die Lokalverhältnisse erlauben, auch bei seitlicher Sprengung der Gewölbe ganz entschieden; man spart dabei eine Rückwand vollständig, hält die Wärme besser zusammen und kann einen gemeinschaftlichen Gaskanal anwenden.

Der Gaskanal befindet sich bei den englischen Öfen immer oben auf denselben, indem bei jedem derselben im Gewölbe ein Loch von etwa 10 bis 13 cm im Quadrat ausgespart ist, welches in den Kanal führt. Diese Füchse sind nicht immer mit Registern versehen, sondern es ist oft nur durch allmähliche Vergrößerung der Öffnung bei größerem Abstande der Einzelöfen von dem Hauptkanal für gleichmäßigen Zug gesorgt. Der Kanal selbst kann aus Ziegeln mit Asbestmörtel gemauert und mit Tonfliesen bedeckt werden; solider ist es jedoch, und in fast allen neueren Fabriken gebräuchlich, die Vorderplatte des Ofens gleich hoch genug zu machen, um auch mit für den Gaskanal zu dienen; dieser ist dann durch ein zweites, in etwa 15 bis 30 cm Entfernung über dem ersten angebrachtes Gewölbe gebildet, welches sich über die ganze Breite des Brenners fortzieht.

Die hauptsächlichste Eigentümlichkeit der englischen Kiesöfen jedoch, und die, welche sich auch ohne ihre übrigen Konstruktionsdetails in fast allen kontinentalen Fabriken, abgesehen von metallurgischen Schachtöfen, S. 252, eingeführt hat, beruht auf der Anwendung von eckigen (meist quadratischen, seltener oblongen) Roststäben, welche in Lagern drehbar sind und je nach ihrer Stellung einen engeren oder weiteren Zwischenraum zwischen sich lassen. (Nach Hasenclever und Hofmanns amtl. Bericht 1875, **1**, 158 sind schon seit 1848 drehbare Roststäbe in Frankreich angewendet worden.) Fig. 77 stellt einen solchen Roststab für sich dar, wobei man die Stellen bemerkt, welche kreisrund geschmiedet resp. gegossen sind, um in den betreffenden Aushöhlungen der Rostträger mit Leichtigkeit sich drehen zu können. Bei Anwendung von Stäben,

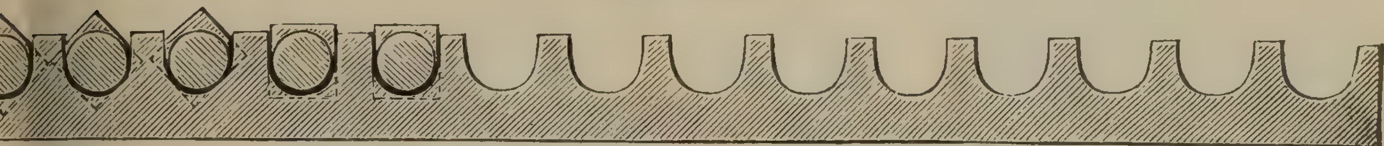
welche 50 mm im Quadrat halten, macht man sie meist von Schmiedeeisen (Quadrateisen); die oblongen Roststäbe, welche 50 × 75 mm im Querschnitt haben und bei der Aufrechtstellung einen größeren Zwischenraum zwischeneinander lassen, eignen sich eben darum besser für gröber zerbrochene Kiese, und sind

Fig. 77.



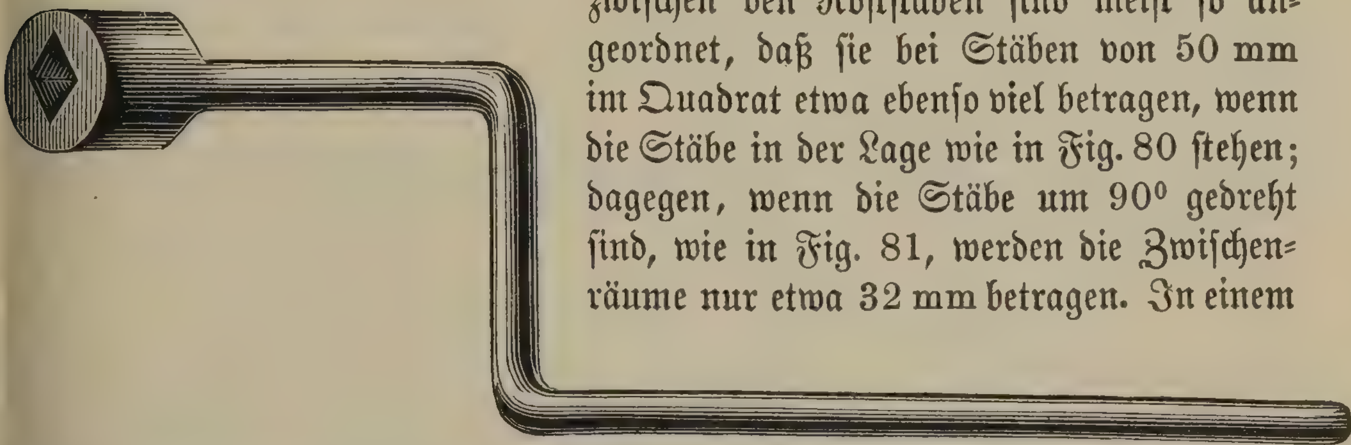
meist gegossen. Die Roste ruhen auf gußeisernen Trägern von der Gestalt, wie sie Fig. 78 zeigt; es sind davon bei den flacheren Öfen (1,35 bis 1,50 m von vorn nach hinten) zwei, bei den tieferen (1,60 bis 1,80 m) zuweilen drei angebracht, wonach sich natürlich auch die Zahl der behufs des Umdrehens abgerundeten Stellen an den Roststäben richtet. Um die Stäbe nicht zu schwächen,

Fig. 78.



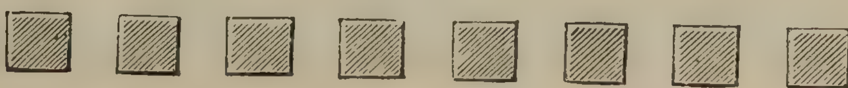
wird der Durchmesser der runden Stellen bei den quadratischen Stäben fast ganz gleich der Seite des Quadrates, bei oblongen natürlich nur gleich der Schmalseite gemacht. Jedenfalls bleibt das vordere Stück des Roststabes, wo es aus dem Rostträger hervorsteht, quadratisch resp. oblong, damit es mit einem entsprechenden Schlüssel, Fig. 79, gefaßt und der Stab dadurch um seine Achse gedreht werden kann. Die Zwischenräume zwischen den Roststäben sind meist so angeordnet, daß sie bei Stäben von 50 mm im Quadrat etwa ebenso viel betragen, wenn die Stäbe in der Lage wie in Fig. 80 stehen; dagegen, wenn die Stäbe um 90° gedreht sind, wie in Fig. 81, werden die Zwischenräume nur etwa 32 mm betragen. In einem

Fig. 79.



anderen Beispiele aus der Praxis war der Durchmesser der Stäbe 32 mm, die lichte Entfernung in der geraden Stellung 36 mm, in der schiefen 25 mm. Wenn endlich die Lage wie in Fig. 82 ist, wo die Hälfte der Stäbe gedreht

Fig. 80.



ist, so werden die Zwischenräume zwischen beiden obigen Grenzen in der Mitte stehen, und da man jeden Stab einzeln nach Belieben stellen kann, so kann man sehr viele Kombinationen hervorbringen. Für gewöhnlich nun stehen die Stäbe

wie in Fig. 81, also sämtlich mit der Diagonale in der Horizontalebene, oder mit möglichst engen Zwischenräumen, so daß die Kiesstücke nicht durchfallen können; sobald man aber einen Teil des Kieses entleeren will, faßt der Arbeiter mit dem Schlüssel das vordere Ende eines Stabes und dreht ihn einige Male hin und her. Dabei wird einmal eine zerbrechende Wirkung auf die zwischen

Fig. 81.



die Oberfläche der Stäbe kommenden, ohnehin ziemlich morschen Abbrände ausgeübt, ferner werden die Zwischenräume momentan erweitert, und drittens wird beim Herumbewegen der Stäbe das zwischen ihnen Steckende gewaltsam nach unten herausgedrückt; man muß also ziemliche Kraft dabei anwenden. Zugleich wird durch die Wirkung des Schlüssels die Kiesschicht bis auf einige Höhe aufgerüttelt und gelockert. Der Arbeiter geht nun von einem Stabe zu dem anderen, wobei er übrigens meist je einen überspringt, und schüttelt sie nach Augenmaß so, daß eine gleiche Menge von Abbränden über die ganze Oberfläche der Rostfläche entleert wird; was durchgeht, bleibt zunächst in dem Aschen-

Fig. 82.

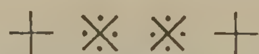


fall liegen, bis die Zeit kommt (einmal alle 24 Stunden), die unterste Tür aufzumachen und den Abbrand fortzunehmen.

Eine neue Form von Roststäben, die sich aber nicht in der Praxis eingeführt zu haben scheinen, ist von W. Helbig angegeben worden (Dingl. polyt. Journ. **227**, 67). Sie ist die eines schraubengangförmig eingedrehten Stabes von rechteckigem oder länglich elliptischem Querschnitt, oder die eines Rundstabes mit einem fest aufliegenden Schraubengewinde von geeignetem Querschnitt, am besten von Gußeisen. Die Steigung und der Querschnitt der Schraubengewinde richtet sich nach der Maximal- und Minimalkorngröße des Kieses, für welchen der Rost verlangt wird. (Genauere Beschreibung und Abbildung 2. Aufl., **1**, 202.)

Harlan und Grenshaw (D. R.-P. Nr. 100243) beschreiben Kiesöfen mit hohlen Roststäben, mit sich nach oben verengenden hohlen Fortsätzen, die fast bis zur Oberseite der Kiesschicht reichen, so daß die Luft nicht nur am Boden, sondern auch oben in den Kies eingeführt wird.

Dr. Burgemeister (briefl. Mitteil.) hat versuchsweise Roststäbe für Stückkiesöfen aus Kreuzeisen angebracht; beim Drehen derselben fallen die kleineren Stücke glatt durch, größere legen sich zwischen die Stäbe und fallen entweder beim Rückwärtsdrehen durch oder werden zerdrückt. Folgendes Schema zeigt die Stellung:



Sehr angenehm, aber selten zu finden, weil es eine komplizierte Anlage auf und unter der Hüttensohle bedingt, ist es, wenn der Aschenfall tief genug

ist, um einen eisernen Wagen einführen zu können, dessen Oberfläche der ganzen Oberfläche des Rostes gleich ist; natürlich muß dann auch die Tür des Aschenfalles über dessen ganze Breite und Höhe laufen. Die Abbrände fallen direkt in diesen Wagen und können im Augenblicke herausgefahren werden; für gewöhnlich muß man sie mit Handarbeit herauskratzen, während welcher Zeit natürlich, bei offenstehender Tür, viel falsche Luft in den Brenner tritt. Wo nicht zwei Reihen von Öfen Rücken an Rücken gebaut sind, kann man auf der einen Seite beschicken, auf der anderen entleeren. Dies nimmt viel Platz ein, aber man kann dabei den frischen Kies leichter vor Verunreinigung durch Abbrand und umgekehrt schützen.

Fig. 83.

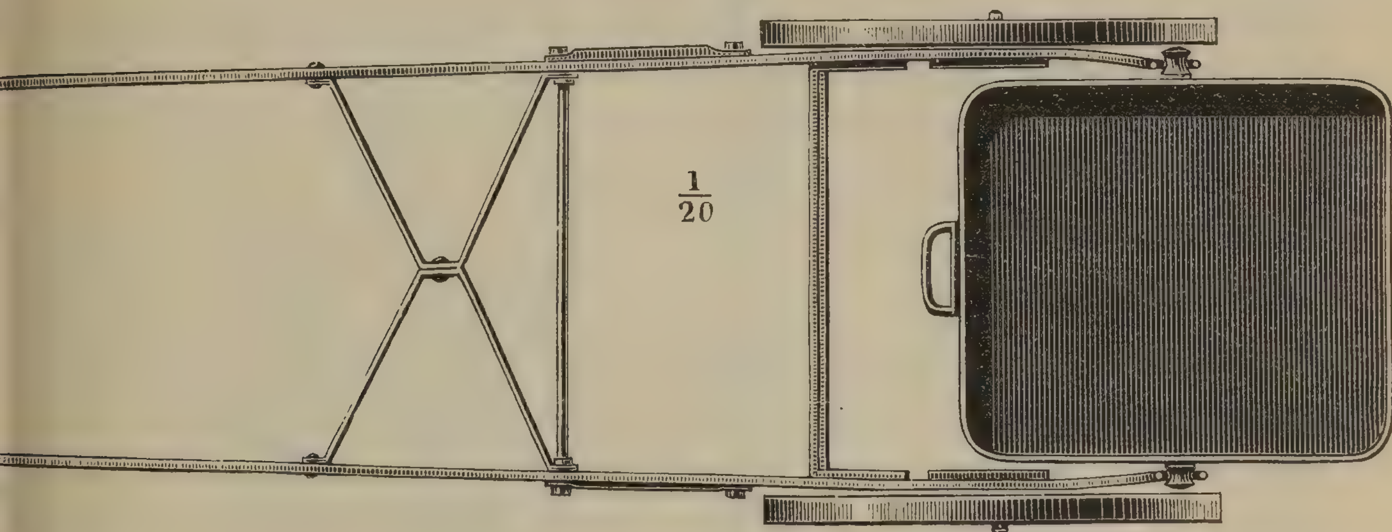
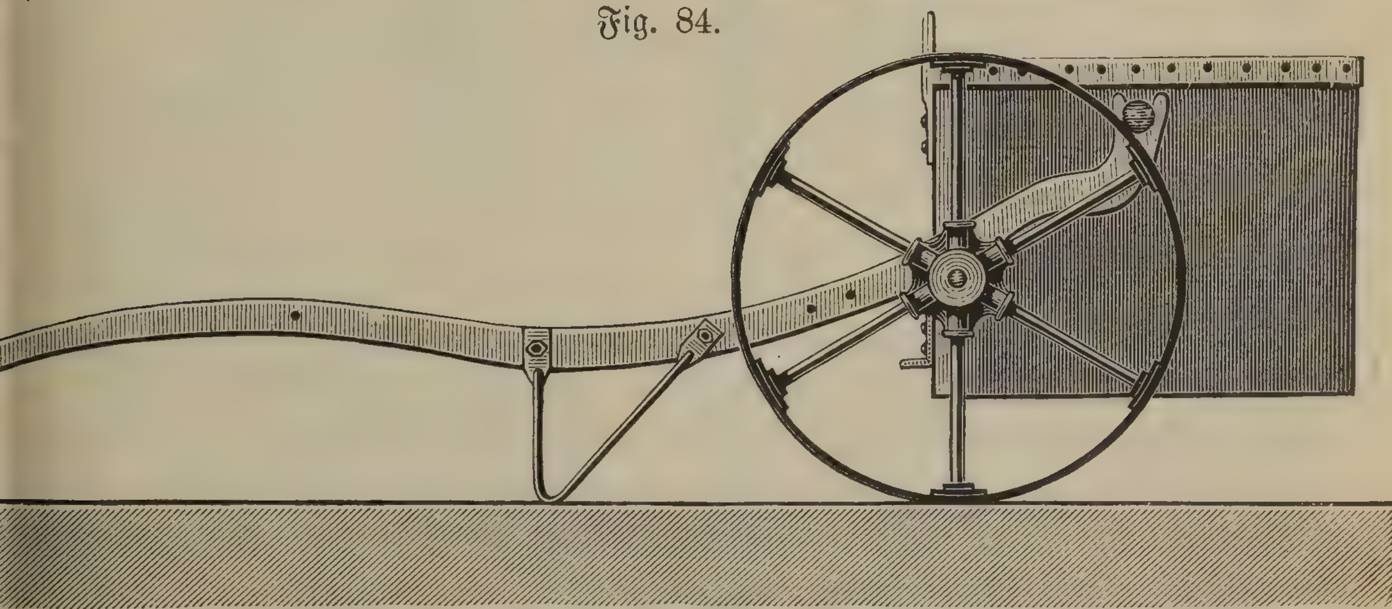


Fig. 84.



Statt der eben erwähnten Anlage, welche ein entsprechendes Tieferlegen der Sohle, Drehscheiben u. s. w. bedingt, kann man auch auf sehr einfachem Wege durch passenden Aschenkarren zum Ziele kommen, wie solche z. B. von der Königin-Marienhütte in Kainsdorf geliefert werden und in Fig. 83 und 84 dargestellt sind. Diese Karre besteht aus zwei Teilen, erstens einem viereckigen eisernen Kasten (610 × 710 × 560 mm) mit zwei Zapfen an seiner Oberkante und zweitens einem starken, aber leichten, auf Rädern gehenden Rahmen, welcher mit Gabeln unter jene Zapfen faßt. In dem in der Zeichnung abgebildeten Zustande stellt das Ganze eine gewöhnliche eiserne Schiebekarre vor, mit der man

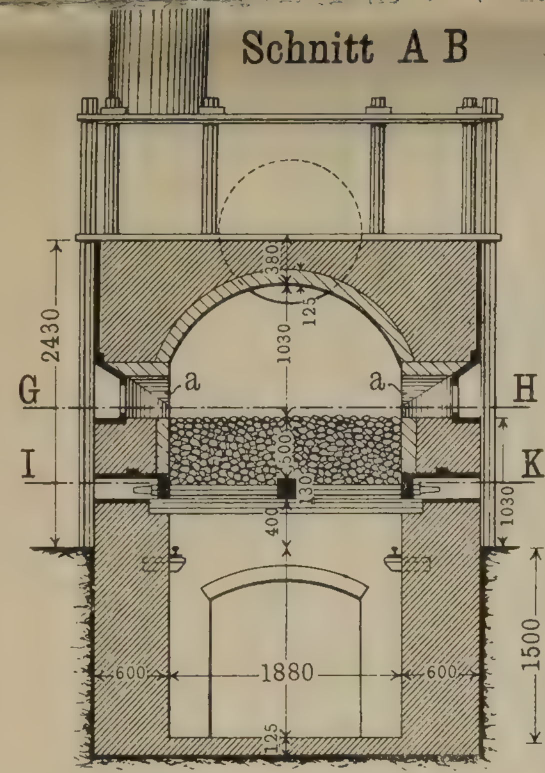
auf jedem harten Boden fahren kann. Durch Aufheben der Handgriffe aber senkt sich zuerst der Kasten auf den Boden, dann lösen sich die Gabeln aus und der Rahmen kann zurückgefahren werden. Das Wiederaufnehmen des Kastens geschieht durch Unterfahren mit dem Räderrahmen und Niederdrücken der Handgriffe, so daß die Zapfen von den Gabeln erfaßt werden. Man kann nun dem Kasten eine solche Gestalt geben, daß er gerade in den Aschenfall des Kiesofens paßt, und die Abbrände bei geschlossener Aschenfalltür durch Schütteln der Roste direkt in ihn entleeren. Natürlich empfehlen sich ähnliche Karren auch in vielen Fällen zum Entleeren gewöhnlicher Aschenfälle und zu anderen Zwecken.

Um nicht während des Schüttelns der Roststäbe den ganzen Aschenfall öffnen zu müssen, ist bei allen besseren Öfen die Einrichtung getroffen, daß in der Vorderplatte des Ofens ein Schlitz angebracht ist, durch den die nicht ganz bis vorn reichenden Roststäbe zugänglich sind; für gewöhnlich ist der Schlitz mit einer (besser in zwei horizontal nebeneinander befindliche Hälften geteilten) Tür bedeckt, welche nur während des Schüttelns geöffnet wird.

Zur Verhütung des Einströmens von falscher Luft und des Ausblasens von Gas beim Entleeren der Aschenfälle von Kiesöfen macht Norrington (Engl. Pat. Nr. 4131, 17. Oktbr. 1878) die Aschenfalltüren einer Ofenreihe in horizontalen Rahmen gleitend, verbindet sie sämtlich durch (leicht auslösbare) Querstangen und bringt am Ende der Reihe ein Schraubengewinde an, so daß in $^1/_4$ Minute alle Türen auf einmal horizontal hin und her bewegt und dadurch geöffnet oder geschlossen werden können. Letzteres geschieht jedesmal, wenn irgend eine der Arbeitstüren zum Chargieren u. s. w. aufgemacht wird. Da mithin keine Luft, außer durch diese Tür selbst, eintreten kann, so findet durchaus kein Ausblasen von Gas statt. Die einzelnen Öfen brennen mit ganz gleichmäßiger Stärke (?). Auch soll dadurch (nach einem Privatschreiben des Erfinders an den Verfasser) bedeutend an Salpeter gespart werden; man verbrauche für 50 Tons Pyrit von 49 Proz. Schwefel per Woche nur $^1/_2$ Ton Natronsalpeter und lasse höchstens $2^1/_2$ Proz. Schwefel im Rückstande. Wenn man in demselben Systeme 64 Tons Pyrit brenne, so werde $1^1/_4$ Pfd. Salpeter auf 112 Pfd. Pyrit verbraucht. Das Ausbringen an Vitriolöl (wohl nur sogenannte 66 grädige Säure) sei 3 Tons auf die Tonne verbrannten Schwefel. Der amtliche Bericht des Regierungsinspektors Dr. Ballard (Report of the Local Government Board for 1879, p. 180) spricht sich sehr günstig über obige Vorrichtung aus.

Nach Mitteilung von Herrn K. Walter in Mailand kann man folgendes einfache Mittel zur Verhütung des Ausblasens von Gas an den Arbeitstüren bei der Beschickung anwenden. Man bringt unter den Kiesöfen einen mit dem Kamin in Verbindung stehenden Zug an, welcher während der Beschickung gerade hinreichend geöffnet wird, um das Ausblasen an den Arbeitstüren zu verhindern. So wird weniger Gas verloren und weniger Gestank verursacht, als sonst durch die Arbeitstüren geschieht. Bei dieser Einrichtung brauchen die Aschenfälle nur lose vorgestellte Blechtüren zu haben.

In England würde selbst eine vorübergehende direkte Verbindung der Öfen mit dem Kamin kaum gestattet werden. Dies wird durch die von Hasenclever


Schnitt A B
G
H
I
K
a
a

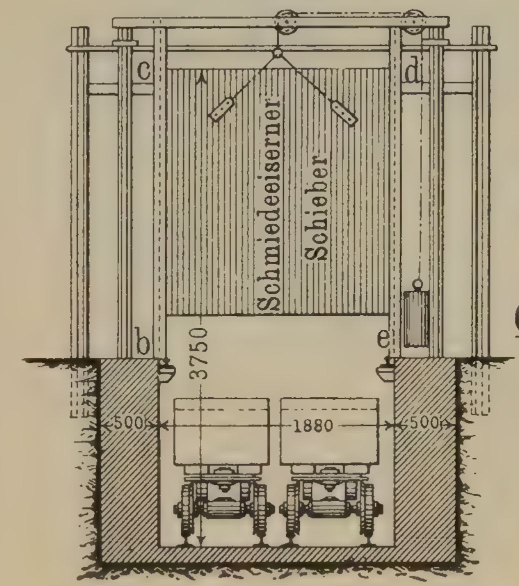
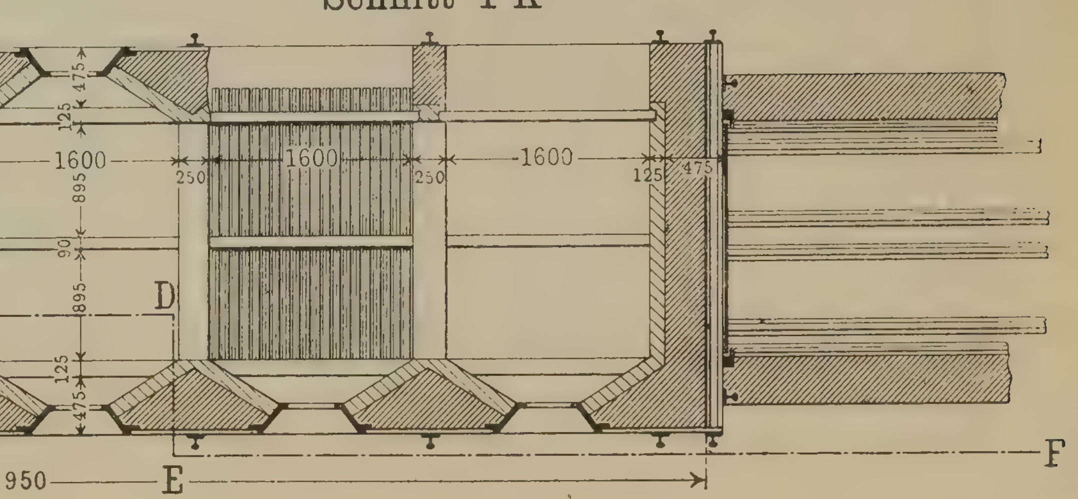

Vorderansicht
Schmiedeeiserner
Schieber
c
d
b
e

Fig. 87.


Längenschnitt C D E F
Staubkammer
Hüttensohle
h
f
g
S
B
A
c
b

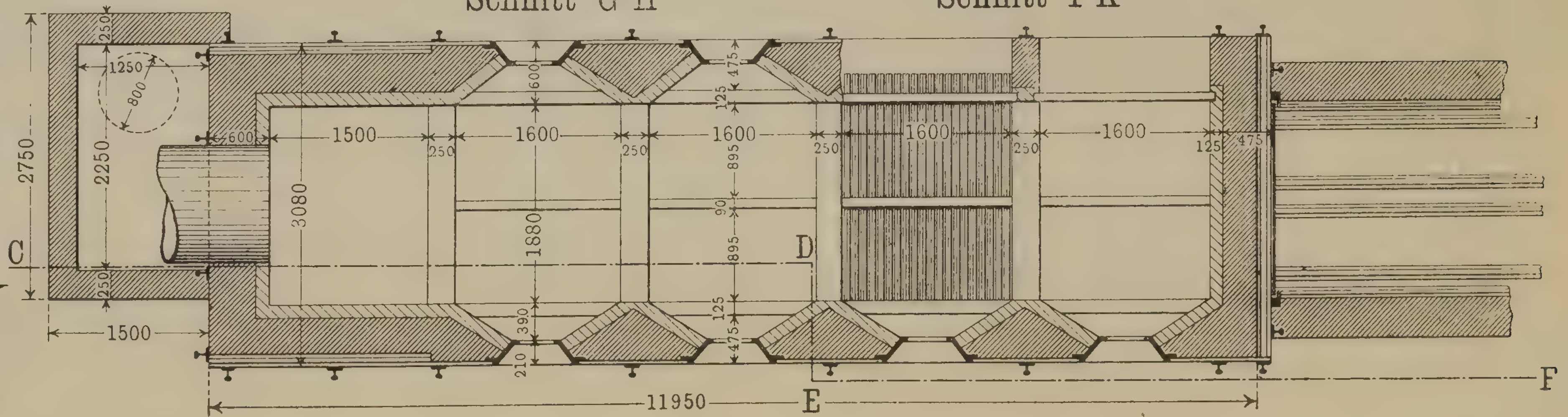

Schnitt G H
Schnitt I K
C
D
E
F

Fig. 88.

(Chem. Ind. 1895, S. 494) beschriebene und in Fig. 85 bis 88 (a. S. 263) gezeigte Einrichtung vermieden. Wie er sagt, werden zuweilen die Kammern hoch genug über die Kiesöfen gestellt (mindestens 5 m über die Hüttensohle), um zu allen Zeiten genügenden Zug zu sichern, aber selbst dann verursacht die beim Beschicken eindringende falsche Luft Unannehmlichkeiten in den Bleikammern. Der von Jurisch („Über die Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken", S. 37) gemachte Vorschlag, einen direkt von den Kiesöfen nach den Kammern führenden Nebenkanal für die Gase anzubringen, der mittels eines Schiebers jedesmal beim Beschicken der Öfen geöffnet werden sollte, ist ganz undurchführbar und wohl nirgends ausgeführt worden. Die Aufgabe läßt sich aber dadurch lösen, daß man während der Beschickung den Aschenfall mittels eines besonderen Kanals mit einem Kamin verbindet, der so wenig Zug hervorbringt, daß zwar kein Röstgas nach unten durch in den Kanal und den Kamin gesaugt, aber doch die Verbrennung des Kieses im Ofen unterbrochen wird.

Fig. 85 bis 88 (a. S. 263) zeigen, wie dies in der Chemischen Fabrik Rhenania bewerkstelligt wird. Zugleich sehen wir hier die Einrichtung der auf dem Kontinent vielfach gebrauchten Kiesöfen mit gemeinschaftlichem Gasraum und verhältnismäßig niedriger Erzschicht (50 cm), mit Wegschaffung der Abbrände durch in den Aschenfall eingefahrene Kippwagen (S. 261). Für gewöhnlich geht das Röstgas aus der Flußsandkammer durch das Rohr h in den Gloverturm. Jedesmal, wenn man durch Schütteln der Roststäbe die Abbrände in den Aschenfall hat fallen lassen, wird der Schieber $bcde$ (Fig. 86 und 87) geschlossen, so daß der Zug f gegen die Außenluft beinahe, aber nicht hermetisch abgeschlossen ist, und der Schieber S wird geöffnet, der durch g in einen Kamin führt, welcher mit keinem Ofen verbunden und nur 8 bis 9 m hoch ist, so daß er eben über das Dach des Gebäudes hinausragt. Die um den Schieber $bcde$ herum eintretende kleine Luftmenge wird zum Teil in diesen Kamin gesaugt und der Kies brennt daher so langsam, daß aus den Türen a, a^1, a^2, a^3 kein Gas herausdringt. Die Arbeiter bringen nun durch diese Türen die neue Beschickung ein, schließen die Türen, lassen den Schieber S herab und ziehen den Schieber $bcde$ herauf, worauf die Entwickelung des Schwefeldioxyds von neuem beginnt und um so regelmäßiger vorangeht, je mehr Brenner zu einer Batterie verbunden sind. Die Erfahrung hat gezeigt, daß hierbei kein Röstgas nach fg hineingesogen wird, so daß durch den besonderen Kamin nichts entweichen kann.

Die Staßfurter Chemische Fabrik vormals Vorster und Grüneberg (D. R.-P. Nr. 100 708) verbindet zwei Ofenbatterieen oder aber die einzelnen Öfen einer Batterie durch einen unterhalb der Roste verlaufenden Kanal. Wenn dann beim Beschicken die Türen eines Ofens offen in die des anderen geschlossen sind, und die Luftöffnungen unterhalb der Roste in beiden verschlossen sind, so wird der zweite Ofen seine Luftzufuhr dem ersten entnehmen, und zwar durch dessen offene Türen, so daß aus diesen kein Gas ausblasen kann.

Bei richtig konstruierten Kiesöfen laufen sämtliche Türen, zum Beschicken, Umarbeiten, Schütteln der Roststäbe und Ausräumen der Abbrände, entweder in Nuten horizontal hin und her, oder sie sind, was noch besser ist, auf Angeln

gehängt, und der an die Vorderplatte angegossene Türrahmen ist nach unten und manchmal auch nach der einen Seite schief hervortretend gemacht, so daß die Tür durch ihr Gewicht fest auf ihm aufliegt; da sowohl der Türrahmen, als die auf ihn zu liegen kommenden Ränder der Tür selbst abgehobelt sind, so schließen die Türen ohne weiteres beim Auflegen fest und gasdicht, während man bei den Schieberrahmen immer dicken Kalkbrei zur Hand haben muß, um die Fugen zu dichten.

Sämtliches Mauerwerk, soweit es von der Hitze berührt wird, also die Wände oberhalb der Roste, das Gewölbe und der Gaskanal, ist mit einem Futter von hartgebrannten, feuerfesten Ziegeln angelegt; die Gesamtstärke desselben beträgt vorn einen Ziegel, hinten (oder als Zwischenwand zweier Längsreihen) zwei Ziegel; die Seitenwände, welche je zwei Öfen in der langen Reihe voneinander trennen, sind $1^1/_2$ bis 2 Ziegel stark, nehmen aber nach oben auf einen Ziegel ab. Das Gewölbe braucht nur halbe Ziegelstärke zu haben. Als Mörtel dient feuerfester Ton, wie gewöhnlich bei Feuerbauten; in den kälteren Teilen, z. B. bei aus Ziegeln vertikal gebauten Gasschächten, Kanälen u. s. w., hält dieser nicht so gut als Teermörtel (aus dick eingekochtem Teer und Sand) oder Asbestkitt (S. 102).

Falding (Min. Ind. VII, 666) baut die Vorderwand der Pyritöfen hinter den gußeisernen Verkleidungsplatten aus Hohlziegeln, so daß von dem Niveau der Roste bis oben hin Luftkanäle entstehen. Dies hält das Gebäude kühler und angenehmer zum Arbeiten und man gewinnt zugleich Wärme für die Verdampfung von Säure in auf den Ofen angebrachten Bleipfannen; oder man kann diese Wärme zur Verstärkung der Wirkung des Gloverturms oder, falls dies erforderlich ist, zur Speisung der Öfen mit heißer statt mit kalter Luft verwenden.

Selbstverständlich sind die Öfen stark verankert, entweder durch besondere Säulen mit Zugstangen, oder durch an die Vorderplatten angegossene Verstärkungsrippen (Fig. 74) mit Löchern für die Zugstangen.

Die Ansichten, wie tief man (von hinten nach vorn) die Kiesöfen machen solle, gehen ziemlich auseinander. In der Mehrzahl der Fälle findet man kleinere Öfen, mit etwa 1,35 bis 1,55 m lichter Weite von der Arbeitstür bis zur Rückwand; die dafür angegebene Ursache ist die, daß man bei größerer Länge der Roste sie nicht mehr so gut bedienen könne, und ferner, daß in einem größeren Ofen die neu aufgetragene Kiesschicht zu flach liege (die Tiefe der ganzen Kiesschicht, einschließlich der früheren, aber noch nicht ganz ausgebrannten Beschickungen, wird dadurch nicht beeinflußt). Der Verfasser hat aber viele Jahre lang mit größeren Öfen (von 1,80 m lichter Weite von der Arbeitstür bis nach hinten) gearbeitet und dabei bessere Resultate der Abröstung erzielt als fast sämtliche der vielen Nachbarfabriken, welche mit den kleineren Öfen arbeiteten. Allerdings konnte er die gewöhnliche 24 stündige Beschickung des Ofens (7 Ztr. = 360 kg) nur in einer Post aufbringen, während man sie bei den kleineren Öfen in zwei Posten alle 12 Stunden einbringt, und es behaupten viele Praktiker, daß die 12 stündige Beschickung bei entsprechender Umarbeitung vorteilhafter sei, doch mußten einige derselben gerade in die Fabrik des Verfassers kommen, um zu sehen, wie er es anfinge, da ihre Resultate nicht

zufriedenstellend waren. Dagegen ist es ein entschiedener Mißgriff, wenn man auf der größeren Rostfläche auch mehr Kies durchsetzen will, z. B. 400 bis 500 kg. Dies geht nur allenfalls bei sehr armen Erzen, wie sie jetzt nur noch ganz lokal zur Verwendung kommen; reichere, namentlich kupferhaltige Erze werden durch die zu große Hitze ganz sicher ins Schlacken kommen und dem Fabrikanten die größte Verlegenheit bereiten. Als Resultat vieljähriger Erfahrung möchte der Verfasser die Rostfläche von 1,35 × 1,72 m (eingerechnet die vorstehenden Enden bis zur Frontwand) und Schichthöhe von 67 cm bei einmaliger Beschickung in 24 Stunden mit 357 kg reichhaltigem Kies (spanischem Erz) für ein sehr günstiges Verhältnis erklären.

Das eben erwähnte Verhältnis ist nur = 154 kg 48 prozentigem Kies pro Quadratmeter Rostfläche in 24 Stunden. Bei ärmerem, 40- bis 42 prozentigem Kies verbrannte der Verfasser allerdings für die gleiche Rostfläche 406 kg = 175 kg pro Quadratmeter und bei 38- bis 40 prozentigem Kies sogar 457 kg = 198 kg pro Quadratmeter. Man geht wohl in England sehr selten über ein Maximum von 200 kg 48 prozentigem Kies pro Quadratmeter Rostfläche (ich kann als genaue Zahlen einer der größten englischen Fabriken 173 bis 192 angeben), während nach Hasenclever in den deutschen Fabriken, bei Anwendung von 44 prozentigem Meggener Kies, die Verhältnisse 203 (als Minimum), 217, 232, 282, 294 und 317 kg pro Quadratmeter waren (Wagners Jahresber. f. 1871, S. 212). Nach Auskunft von der Chemischen Fabrik Rhenania betrachtete man 1902 bei Siciliakies 200 kg pro Quadratmeter als Normalleistung; bei 230 kg findet sich die Abröstung schon benachteiligt. Auch nach Bode (ebendas. f. 1874, S. 245) braucht man pro Quadratmeter bei Meggener Kies von 41 bis 42 Proz. 250 bis 312 kg; bei norwegischen und schwedischen Kiesen von 41 bis 42 Proz. 187 kg und weniger, bei Walliser Kies mit 35 Proz. Schwefel bis 450 kg in 24 Stunden. Nach Favre (Monit. Scient. 1876, p. 271) sei das von ihm beobachtete günstigste Verhältnis 270 kg von 40 prozentigem Schwefelkies pro Quadratmeter.

In den Okerschen Fabriken betrug im Jahre 1901 die Rostfläche der drei tiefen Öfen (S. 253), welche für ein Kammersystem von 5289 cbm dienen, 33,55 qm, d. h. 0,00634 qm pro Kubikzentimeter Kammerraum. In 24 Stunden wird pro Quadratmeter Rostfläche 0,45 Tons Kupfererz, 0,50 Tons kiesiges Bleierz, 1,40 Tons Kupferstein oder 1,60 Tons Bleistein abgeröstet (vergl. S. 69 über die Zusammensetzung dieser Erze).

In England wurden vor 30 bis 40 Jahren viele Kiesöfen etwa 0,838 m breit und 0,266 m tief in Rosthöhe, aber 1,067 × 1,067 m in der Höhe der Arbeitstür gebaut, nämlich mit 0,23 m Erweiterung nach oben an den Seiten und 0,15 m nach hinten. Später macht man sie größer, etwa 1 × 1,067 m in Rosthöhe und 1,22 × 1,29 m an den Arbeitstüren, häufig sogar 1,37 × 1,5 oder 1,67 m Rostfläche. Die kleinsten brennen 200 kg spanisches Erz in 24 Stunden, oder 186 kg pro Quadratmeter, die größten 350 kg, oder 130 kg und darüber pro Quadratmeter. Die gewöhnlichste Größe ist 1,48 bis 1,67 qm in Rosthöhe und 2,04 bis 2,33 qm an den Arbeitstüren, mit Verbrauch von 350 kg in 24 Stunden, d. i. 156 bis 173 kg pro Quadratmeter.

Dies ist ziemlich die größte Leistung bei reichen Erzen, die ohne Sauenbildung möglich ist, aber von armem Erze kann man mehr brennen (Thorpes Diction. of appl. chem. III, p. 719). Davis (Chem. Engin. II, p. 124) gibt für das sehr gut brennende Aguas-Teñidas-Erz 55 Pfund pro Quadratfuß = 232 kg per Quadratmeter an, wobei die Abbrände auf 1 Proz. S herunterkommen.

Es ist kaum notwendig, zu bemerken, daß die Kiesöfen immer in Gruppen angewendet werden. Gewöhnlich werden 12 bis 24 Öfen durch dieselbe Arbeiterschicht bedient und müssen dann in der Art betrieben werden, daß jeder in regelmäßiger Reihenfolge daran kommt, wie dieses aus der Notwendigkeit einer regelmäßigen Gasentwickelung von selber folgt. Man findet zuweilen die Kiesöfen unterhalb der Bleikammern angebracht; sie müssen in jedem Falle nicht nur durch ein Dach (wenn sie nicht unter den Kammern stehen) vor Regen geschützt sein, sondern dürfen auch nicht in einem seitlich offenen Raum stehen, da bei starkem Winde ihr Gang sonst ganz unregelmäßig ausfallen würde, einmal zu schnell, ein anderes Mal so, daß das Gas unaufhaltsam aus den Türen hinausdringt. Man wendet als seitlichen Abschluß des Raumes am besten leichte Mauern oder Bretterwände mit nach dem Winde stellbaren Jalousieen an.

Wie die (S. 254 bis 256) gegebenen Zeichnungen der englischen Öfen ausweisen, ist dort jeder Ofen von dem anderen ganz unabhängig, und sie kommunizieren nicht miteinander, sondern nur durch den Fuchs im Gewölbe mit dem oberen Zugkanal. Jeder Ofen sollte dafür auch seinen eigenen Schieber haben, was man freilich nicht immer findet. Auf dem Kontinent findet man dagegen häufig die Einrichtung, daß die einzelnen Öfen nur durch niedrige Scheidewände voneinander getrennt sind (Fig. 86, S. 263). Das Erz liegt meist nur 45 bis 50 cm tief. Dabei ist eigentlich das ganze System ein großer Ofen, nur mit geteiltem Roste, aber man kann nicht, wie das in England geschieht, jeden einzelnen Ofen als Individuum behandeln und ihm nach Bedarf mehr oder weniger Zug nach dem Kanal geben, oder ihn auch zu Reparaturen ausrangieren. Trotzdem ziehen viele kontinentale Praktiker dieses System vor, in der Ansicht, daß 45 cm Schichthöhe bei reichen Erzen ganz ausreichend sei, und daß man bei Verbindung des Gasraumes aller Öfen zu einem Ganzen alles leichter übersehen und eher einen Brenner durch den anderen unterstützen könne. Es scheint wirklich mit diesem System ebenso gut wie mit dem englischen zu gehen. In der Tat sagte man mir an einem Orte, wo eine Batterie englischer Öfen neben einer solchen mit niedrigen Scheidewänden arbeitet, daß die letzteren nicht nur ebenso gut wie die ersteren arbeiteten, sondern auch weniger empfindlich in Bezug auf Zugstörungen seien.

In kontinentalen Fabriken, namentlich solchen, welche keinen Gloverturm besitzen, ist es oft üblich, die Kammersäure bis auf 60° B. (71° D.) in Bleipfannen zu konzentrieren, welche auf den Pyritöfen stehen und durch deren sonst verloren gehende Hitze geheizt werden. Unter allen Methoden zur Konzentration der Säure ist diese, wie wir im 9. Kapitel sehen werden, die billigste, mit alleiniger Ausnahme des Gloverturmes, und es liegt kein Grund vor, warum

solche Pfannen nicht auch auf die beschriebenen englischen Öfen gesetzt werden sollten, wenigstens wenn diese einen über die ganze Breite des Ofens reichenden Gaskanal haben. In England hat der Verfasser jedoch eine solche Einrichtung nie gesehen, auch noch vor der Zeit, als die allgemeine Einführung der Glovertürme zur völligen Abschaffung aller Bleikonzentrationspfannen für gewöhnliche Fälle führte. Es wird aber doch dort in sehr vielen Fällen der Raum auf dem Ofengewölbe nützlich verwendet, zum Trocknen von „Klütten" aus Pyritstaub und dergleichen.

Die Einführung der Salpetermischung (flüssige Salpetersäure wird in den großen englischen Fabriken noch heutzutage nicht verwendet) geschieht neuerdings fast durchgängig in der Weise, daß die Kiesöfen dadurch nicht leicht gestört werden können. Noch vor 20 Jahren fand man sehr häufig die Salpetertöpfe zwischen die Öfen auf dazu angebrachte Pfeiler eingesetzt, wo also zwei Öfen kommunizieren mußten; man brachte dann in der Vorderwand besondere Türen dafür an und setzte die Salpetertöpfe in eiserne Schalen. Die Untersätze waren etwas nach vorn geneigt, um das überlaufende saure Sulfat nicht in die Öfen selber gelangen zu lassen. Dafür lief es dann zu den Beschickungstüren hinaus und gab ihnen ein höchst unsauberes Ansehen, und schließlich gelangte es doch sehr häufig in die Öfen selbst, mit den schon früher beschriebenen höchst unangenehmen Folgen. In allen besseren Fabriken findet man schon längst nicht mehr diese Form, sondern sämtliche zu einem System gehörenden Salpetertöpfe werden in einem besonderen „Salpeterofen" (nitre-oven) aufgestellt, welcher faktisch nur eine Ausweitung des Gaskanals ist und zuweilen noch über den Kiesöfen liegt, zuweilen aber auf besonderen Fundationen hinter denselben angebracht ist. Die letztere Anordnung ist stets vorzuziehen, wo es immer angeht, denn wenn man auch jedenfalls eine Gußeisenplatte als Boden des Salpeterofens anbringt, welche das Überfließende nach außen ableiten soll, so kann man doch, wenn der Salpeterofen über einem oder mehreren Kiesöfen angebracht ist, es längere Zeit übersehen, wenn die Platte gesprungen ist, so daß das saure Sulfat dann in die Züge und durch diese in die Öfen fließt, bis großer Schaden angerichtet ist. Wenn dagegen die Einrichtung diejenige wie in Fig. 75 ist, wo übrigens statt der Salpetertöpfe eine bessere, später zu beschreibende Einrichtung angebracht ist, so fällt jede Gefahr der eben berührten Art vollständig weg.

Favre (Monit. Scient. 1876, p. 271) berichtet allerdings, daß damals in den südfranzösischen Fabriken der Salpeter und die Schwefelsäure in eisernen Gefäßen von 0,80 m × 0,45 Grundfläche und 0,30 m Tiefe eingeführt wurden, welche auf der Brücke zwischen zwei Pyritöfen standen. Dies beweist aber nur, daß jene Fabriken in dieser Beziehung hinter den Fortschritten der Technik zurückgeblieben waren, und Favre hebt selbst die damit verbundenen Übelstände hervor, ohne aber des Schlimmsten zu gedenken, nämlich des Überfließens in die Pyritöfen.

Besondere Arten von Stückkiesöfen.

Ein eigentümlicher Kiesofen ist von J. und J. Addie patentiert worden (Engl. Pat. Nr. 180, 1886). Er besteht aus einem weißglühenden Kupolofen, in welchem der Kies zusammen mit Sandstein oder anderen schlackenbildenden Zuschlägen beschickt und mittels heißer Gebläseluft verbrannt wird, in der Art, daß die Abbrände sich in eine geschmolzene Schlacke verwandeln, welche von Zeit zu Zeit abgestrichen wird. Wenn dieser Apparat nicht für ganz spezielle, aus der Beschreibung nicht erhellende Zwecke bestimmt ist, so muß man ihn vom Standpunkte des chemischen Fabrikanten aus für sehr unpraktisch halten.

Hargreaves, Robinson u. Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 5681, 1886) beschreiben eine ziemlich komplizierte Veranstaltung zum Rösten von Pyrit, bei der nicht die Schwefelsäurefabrikation, sondern die Gewinnung von Arsen, Antimon, Kupfer, Silber und Gold die Hauptsache zu sein scheint. Eine ganze Batterie von Öfen ist in der Art miteinander verbunden, daß die Luft oder die zuerst entstehenden Röstprodukte in regelmäßiger Aufeinanderfolge durch alle Öfen hindurchgehen. Die in Regeneratoren vorgewärmte Luft streicht zuerst abwärts durch fast erschöpftes Erz, dann nacheinander durch schwefelreiches Erz. Der Röstrückstand wird mit sauren Gasen behandelt, um die Metalle in Lösung zu bringen.

Kiesöfen für Kupfersteinröstung. Häge (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, S. 383) beschreibt das von ihm zu Britonferry bei Swansea angewendete Verfahren. Der dortige Kupferstein ließ sich durchaus nicht in Mansfelder Kilns abrösten, ebenso wenig in gewöhnlichen Kiesbrennern. Dies gelang erst durch Hervorbringung größerer Hitze, zunächst infolge der Behandlung des Steines, dann durch Abänderungen der Konstruktion der Öfen. Der Stein wurde künstlich porös gemacht, indem man ihn in Sandbetten abstach, die vorher ein wenig angefeuchtet und mit feinem Kohlenstaub überstreut waren. Er wurde dann mit Blakeschen Steinbrechern zerkleinert, bei denen eine der geriffelten Brechbacken durch eine glatte Backe ersetzt worden war, um flache, dichter liegende Stücke zu bekommen, die durch ein Sieb mit $^3/_8$ Zoll Maschenweite von feineren getrennt werden. Die Öfen haben die gewöhnliche, S. 256 ff. beschriebene Gestalt der englischen Kiesöfen, nur etwas andere Dimensionen: Rostfläche $4' 3'' \times 4' 4''$; Fläche in der Höhe der oberen Arbeitsfläche $5' \times 4' 9''$; Höhe vom Rost bis zur oberen Arbeitsfläche 2′, bis zum Ansatz des Gewölbes 3′ 4″, bis zum Scheitel 3′ 8″; Rauchkanal 6″ kleinste, 1′ 4″ größte Höhe; Außenhöhe der Brenner 7′ 10″. Das Anfeuern geschieht von oben, genau wie S. 270 beschrieben; nach zwei bis drei Tagen ist das System in Arbeit. Man beschickt dann jeden Brenner alle 12 Stunden mit 300 bis 375 kg rohem Kupferstein. Nach drei Stunden ist alles glühend, nach sechs Stunden in heller Kirschrotglut. Jetzt wird durch die untere Arbeitstür mit einer $2^1/_2''$ starken, vorn zugespitzten Stahlstange das Innere des Brenners durchgerüttelt und etwa gesinterte Massen wieder zerbröckelt, ebenso auch durch die obere Arbeitstür die Masse durchgearbeitet und geebnet. Nach

weiteren zwei bis vier Stunden ist die Hitze am höchsten gestiegen, und meist die obere Türplatte dunkelrotglühend. Dann fällt die Hitze; nach $11^1/_2$ Stunden, von Anfang an gerechnet, dreht und schüttelt man die Roststäbe, um den fertig gerösteten Stein zu entfernen, und nach 12 Stunden ist man für die neue Beschickung bereit. Auslesen und Zurückgeben von unvollständig geröstetem Stein ist unnötig, da alles gleichmäßig gut geröstet ist. Der Zug muß gut geregelt werden; es soll ein kleiner Überdruck im Innern der Brenner herrschen.

Man röstet auf diesem Wege Steine mit 20 bis 47 Proz. Kupfergehalt; die ärmeren Steine gehen etwas heißer, geben etwas reicheres Gas und mehr Schwefelsäure. Bei 20 prozentigem Stein kommt man auf 9 Proz., bei reicherem auf 11 Proz. Schwefel im gerösteten Stein, der sofort bereit für die Spurarbeit ist. Bei 40 prozentigem Stein bekommt man 47 bis 48 Proz. vom Gewichte des abgerösteten Steins an Kammersäure von 51° B., mit 0,8 bis 1 Proz. Verbrauch an Salpeter vom Gewichte der Kammersäure. Die Gase sind so heiß, daß der dahinter geschaltete Salpeterzersetzungsofen reines geschmolzenes Bisulfat liefert und im Gloverturm völlige Denitrierung der Säure stattfindet, die zwischen 140 und 155° heiß abläuft.

Betrieb der Stückkiesöfen.

Um einen Stückkiesofen in Gang zu setzen, wird er, wenn er neu erbaut sein sollte, in gewöhnlicher Weise durch ein langsames Feuer ausgetrocknet und alsdann bis auf etwa 8 cm unter der Arbeitstür mit schon abgeröstetem Erz gefüllt. Sollte man kein solches zur Disposition haben, so müßte man gewöhnliche Kiesel und dergleichen nehmen, die natürlich hinreichend weit zerbrochen sein müssen, um beim Hin- und Herdrehen der Roststäbe zwischen denselben durchzufallen. Man schließt den Schieber im Fuchs des Ofens und läßt die Arbeitstür offen. Dann häuft man gewöhnliches Brennmaterial, Holz oder gute Stückkohlen, auf die Erzlage und zündet es an. Nach zwölf bis vierundzwanzig Stunden wird der Ofen und die oberste Erzlage Rotglut angenommen haben; man zieht dann die gröberen, etwa noch vorhandenen Kohlenstücke aus und gibt eine gewöhnliche Beschickung von Schwefelkies auf. Diese wird sich in kurzem durch die Hitze der Ofenwände, der Erzunterlage und des noch vorhandenen Brennstoffes entzünden; wenn sie in vollem Brennen ist, schließt man die Arbeitstür, öffnet den Schieber, welcher zum Gaskanal führt, und läßt die Gase in die Bleikammern strömen. Man muß beim Anheizen nicht zu weit gehen, was den Öfen schaden würde.

Hiermit ist der Prozeß in Gang gebracht und wird nun regelmäßig ohne Unterbrechung fortgeführt, bis äußere Ursachen wieder einen Stillstand herbeiführen. Reparaturen sind in den Kiesöfen höchst selten nötig; aber diejenigen der anderen Teile des Fabrikationsapparates können eher zu ihrem Stillstande nötigen. In einigen Fabriken in England werden die Schieber alle Sonnabende um Mitternacht eingesteckt und erst Sonntag mitternacht wieder aufgezogen; inzwischen bleiben natürlich alle anderen Öffnungen sorgfältig verschlossen und der Ofen behält dabei seine Hitze so gut, daß die neuen Beschickungen sich ohne weiteres entzünden, wenn sie eingebracht werden.

Wenn es sich um eine zeitweilige Unterbrechung des Betriebes für nicht über vier bis sechs Tage handelt, so gelingt es gewöhnlich in ähnlicher Weise, die Öfen warm zu halten, ohne sie wieder mit Brennmaterial aufzünden zu müssen.

Bei dem regelmäßigen Fortgange des Röstprozesses verfolgt man einen doppelten Zweck, aus welchem sich alle dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln herleiten. Erstens will man den Schwefel des Kieses so weit wie möglich abbrennen, und zweitens will man dabei eine gerade hinreichende Menge von Luft verwenden, nicht mehr und nicht weniger, als erforderlich ist, damit der Prozeß der Schwefelsäurekammer sich in der günstigsten Weise vollzieht. Da dies die Notwendigkeit mit sich bringt, außer der für die Verbrennung des Schwefels zu schwefliger Säure (die eigentliche Röstung) nötigen Luft noch so viel einströmen zu lassen, um die Weiteroxydation zu Schwefelsäure zu ermöglichen, und da schließlich zur Erreichung des letzteren Zweckes immer noch ein gewisser Überschuß von Luft erforderlich ist, so wird man unter allen Umständen mehr als nötig Luft einführen müssen, um *sämtlichen* Schwefel des Kieses zu verbrennen, und die beiden aufgestellten Bedingungen schließen sich demnach nicht gegenseitig aus. Dies gilt jedoch in aller Strenge nur vom Rohschwefel und von einem reinen Schwefelkies, welcher keine Zinkblende, Bleiglanz u. s. w. enthält, denn nur der erstere kann durch seine eigene Verbrennungshitze schon vollständig entschwefelt werden. Die Sulfate des Eisens, welche immer zum Teil als Zwischenprodukte entstehen, zersetzen sich schon bei einer verhältnismäßig niederen Temperatur wieder in Eisenoxyd, Sauerstoff und Schwefeldioxyd, oder in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid, so daß die Hitze des Kiesofens dazu vollständig ausreicht. Schon etwas schwieriger ist dieses bei dem Schwefelkupfer; jedoch auch die Zersetzungstemperatur des Kupfersulfates liegt noch innerhalb der Rotglut. Übrigens liegt den Hütten, welche die Abbrände später auf nassem Wege auf Kupfer verarbeiten sollen, gar nichts an einer vollständigen Entschwefelung, sondern nur an einer mäßigen, nicht über 4 bis höchstens 6 Proz. Schwefel in den Abbränden gebenden. Wenn dagegen die Erze Zinkblende oder Bleiglanz halten, welche sich beim Rösten in Zinksulfat oder Bleisulfat verwandeln, so kann im Kiesofen an eine vollständige Entschwefelung nicht gedacht werden; das Zink- und Bleisulfat zersetzen sich erst bei starker Weißglut, also einer im Kiesofen gar nicht statthaften Temperatur, und sie werden daher großenteils im Rückstande bleiben. Ferner wird, wenn der Schwefelkies Gips oder kohlensauren Kalk enthielt, eine entsprechende Menge Calciumsulfat im Rückstande bleiben müssen. Etwa vorhandenes Baryumsulfat würde als „unlöslich“ schon bei der Schwefelbestimmung im frischen Kies nicht berücksichtigt worden sein, und ebenso wenig in den Rückständen.

Wenn man von sehr zink- und bleireichen Erzen absieht und nur die gewöhnlichsten Schwefelkiessorten berücksichtigt, so wird man, bei recht guter Arbeit, in den Stückkiesöfen auf durchschnittlich 3 bis 4 Proz. Schwefel in den Abbränden kommen. Ein geringerer Schwefelgehalt als 3 Proz. kommt im Durchschnitt des ganzen Jahres wohl in sehr wenigen Fabriken vor, doch erfahre ich (1902) von der Chemischen Fabrik *Rhenania*, daß in Stolberg die Siciliastückkiese mit 6 bis 7 Proz. Zn auf 2 bis 3 Proz., ausnahmsweise

4 Proz. S abgeröstet werden. Um so häufiger ist die Überschreitung der oberen Grenze, und viele Fabriken arbeiten mit 6, ja 8 Proz. Schwefel und mehr in den Abbränden, während ihre Nachbarn in demselben Erze nur 4 oder 5 Proz. Schwefel lassen. Die Schuld davon kann entweder an den Öfen oder an der Arbeit liegen. Bei den jetzt gebräuchlichen schwefelreichen Kiesen wird die Schichthöhe des Pyrits in England 60 bis 71 cm, in Deutschland 45 bis 50 cm genommen (s. S. 258 und 264). Wenn die Öfen so gebaut sind, daß der Kies weniger tief liegt, also früher durch Schütteln der Roste entfernt wird als im ersten Falle, so wird er leicht schlecht gebrannt herauskommen. Aber auch bei ganz richtig gebauten Öfen hängt es noch ganz von der Sorgfalt und Geschicklichkeit der Ofenarbeiter ab, ob die Röstung eine gute ist oder nicht. Wenn sie nicht das Erz täglich mehrere Male durch die Arbeitstüren gut durcharbeiten, wobei sie sich sehr starker Brechstangen bedienen müssen; wenn sie es beim Beschicken in dem Ofen ungleichmäßig verteilen, statt es in einer von der Hinterwand und den Seitenwänden nach vorn regelmäßig um etwa 5 cm sinkenden Abdachung einzubringen; wenn sie das Schütteln der Roste ungleichmäßig vornehmen, so daß an einzelnen Stellen die Masse schneller herabgeht als an anderen; wenn endlich der Kies in zu groben Stücken aufgegeben wird: so kann man keine gute Abröstung erwarten. Außerdem aber hängt diese innig mit der Vermeidung von Sauenbildung zusammen, die auf der gleich zu besprechenden richtigen Luftzufuhr beruht.

Eine Ausnahme von der oben gegebenen Regel bilden die außerordentlich reichen und reinen Schwefelkiese, welche neuerdings aus Spanien an den Markt kommen. Selbst kupferige Kiese lassen sich zuweilen auf 2,5 Proz. herunterbrennen; mit Aguas-Teñidas-Kies (s. S. 46) und ähnlichen Qualitäten kommt man sogar auf 0,5 Proz. Schwefel in den Abbränden, so daß die letzteren ein gutes Erz für den Hochofen liefern. Allerdings kann man einen so hohen Entschwefelungsgrad nur dadurch erhalten, daß man den Raum vor den Öfen, wo die Abbrände ausgezogen werden, vollkommen rein hält und Sorge trägt, daß durchaus kein rohes Erz unter die Abbrände kommt. Dasjenige, was beim Wegkarren von der Karre herunterfällt, darf nie wieder zurückgeschaufelt werden, weil es doch etwas frischen Erzstaub enthalten kann, sondern muß wieder in den Ofen zurück.

Ob der Kies gut abgeröstet ist, kann man schon großenteils mit bloßem Auge durch Betrachtung der Abbrände erkennen. Durch das Rösten schwellen die Stücke an und bersten an einigen Stellen auf; zugleich werden sie leicht und porös und nehmen natürlich die rote Farbe des Eisenoxydes (bei kupferhaltigem Kies eine mehr schwarzrote Farbe) an. Es müssen also die Abbrände, abgesehen von dem immer reichlich vorhandenen und meist hinreichend schwefelfreien pulverförmigen Teile derselben, aus leichten, porösen Stücken von der richtigen Farbe bestehen. Schon beim Aufheben der größeren Stücke wird man an ihrem Gewichte ihre Abröstung ungefähr abschätzen können, und noch sicherer wird man gehen, wenn man solche Stücke mit dem Hammer zerbricht und nachsieht, ob sie nicht einen Kern von ungeröstetem Kies in der Mitte enthalten. Auch die Gegenwart von vielen Schlacken (Sauen) auf dem Abbrandhaufen wird mit Sicherheit auf schlechte Abröstung deuten.

So wichtig auch solche empirischen Kennzeichen sind, so wird man sich selbstverständlich mit ihnen in keiner gut eingerichteten Fabrik begnügen, sondern eine Kontrolle durch chemische Analyse eintreten lassen, was wenigstens zweimal wöchentlich, besser täglich, mit einem gut gemischten und verkleinerten Muster geschehen sollte. Bei dem Abbrand von Erzklein lassen ohnehin jene empirischen Kennzeichen ganz im Stiche, außer in den gröbsten Fällen. Die chemische Analyse der Kiesabbrände erfolgt nach den S. 51 ff. für die Pyritanalyse selbst beschriebenen Methoden. Obwohl es dabei nicht auf so große Genauigkeit ankommt, als bei den Pyritanalysen selbst, und abkürzende Methoden um so mehr am Platze sind, so muß man doch auch bei diesen noch Vorsicht anwenden, um gröbere Irrtümer zu vermeiden. Am bequemsten und zugleich genauesten unter den abgekürzten Methoden ist die von Watson, von mir selbst abgeändert (S. 62).

Der in den Kiesabbränden durch die Analyse nachgewiesene Schwefel ist darin nicht als Doppeltschwefeleisen vorhanden, außer wenn durch grobe Nachlässigkeit ganz rohe Stücke oder rohe Kerne innerhalb großer Stücke mit in die Abbrände kommen. Aber auch die feinpulverigen oder ganz porösen, augenscheinlich voll abgerösteten Rückstände enthalten immer noch Schwefel, selbst bei ganz reinem Schwefelkies, der frei von Blei, Zink und Kalk ist, und da man nicht annehmen kann, daß sie dann noch FeS_2 enthalten, so kann die Frage nur die sein, ob sie Einfachschwefeleisen, FeS, oder Sulfate des Eisens (am wahrscheinlichsten größtenteils basisches Ferrisulfat) enthalten, oder beide zugleich. Nach Scheurer-Kestner und Rosenstiehl (Bull. de la Soc. chim. 1868, **9**, 43; Wagners Jahresber. f. 1868, S. 168) wäre darin nur Eisenmonosulfuret enthalten; sie geben zwei Analysen, von denen I. Rückstand von einer guten Röstung, II. bei einer zu heißen Röstung entstanden war, wo ein Schmelzen stattgefunden hatte. Beide stammen von dem Pyrit von Sain-Bel bei Lyon, wovon die Stücke 46,1, das Klein 49,28 Schwefel enthielten.

		I.		II.
Feuchtigkeit		1,0		—
Eisenmonosulfuret		8,5		27,2
Eisen	5,4		17,3	
Schwefel	3,1		9,9	
Eisenoxyd		72,0		62,4 [1]
Eisen	50,4		41,0	
Sauerstoff	21,6		21,4	
Quarz		18,5		10,4
		100,0		100,0

Nach diesen Analysen wäre gar kein Eisensulfat im Rückstande vorhanden, was aber sehr unwahrscheinlich ist, da man solches schon mit Wasser auslaugen kann (vergl. u. a. Bode, Dingl. polyt. Journ. **218**, 327, und im Kapitel 13 über die Verhüttung der kupferhaltigen Kiesrückstände, wo auch weitere Analysen derselben von Philipps, Gibb, Bräuning, Wedding und Ulrich gegeben sind).

[1]) Die Berechnung stimmt hier nicht; 62,4 Fe_2O_3 müßte 43,68 Fe enthalten.

Nach Troost wäre die erste Reaktion beim Rösten des Kieses: $3 FeS_2 = 2 S + Fe_3S_4$. Regnault gibt dem zuerst entstehenden Sulfid die Formel Fe_5S_6. Lemoine (Fischers Jahresb. 1899, S. 355) glaubt nach Beobachtungen am Malétraschen Etagenofen (s. u.), daß in den oberen Schichten stets Schwefel abdestilliert, der dann mit blauer Flamme brennt. Weiter unten tritt dies nicht mehr ein, entweder weil hier der Pyrit schon größtenteils zu FeS reduziert ist, oder weil die Temperatur zu niedrig und die Sauerstoffzufuhr zu groß für Bildung von freiem Schwefel ist. Eisensesquioxyd erscheint erst nach $2^1/_2$ stündigem Rösten. Die Wirkung auf den Pyrit scheint von außen zu beginnen, wo sich Fe_2O_3 bildet; indem die Hitze auf das Innere wirkt, entsteht $FeS + S$. Der freie Schwefel destilliert und brennt außen ab, das FeS wird durch Fe_2O_3 oxydiert und dieses wird durch die Luft von außen wieder regeneriert.

Richters (Dingl. polyt. Journ. **19**, 292) gibt folgende Analyse der Kiesabbrände aus der Fabrik Silesia zu Saarau:

Wasser	4,35
Eisen	43,36
Mangan	0,16
Kieselsäure	13,92
Tonerde	4,84
Kalk	0,02
Zinkoxyd	8,83
Schwefeltrioxyd	4,35
Schwefel	1,53
Sauerstoff und Verlust	18,64
Nickel und Arsen	Spuren
	100,00

Eine andere etwas bunt aussehende Analyse ist von Phipson von einem irländischen Kiesabbrande gemacht worden (Chem. News 1868, **18**, 29):

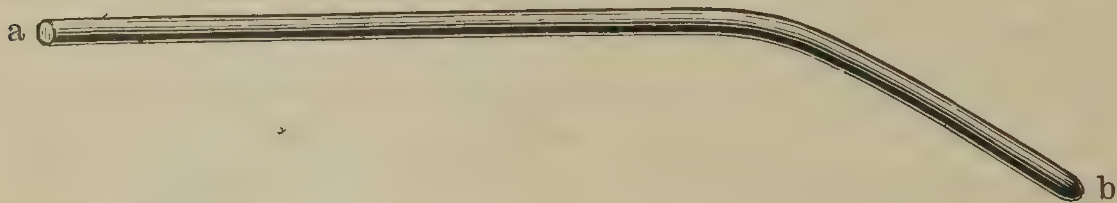
Zinkoxyd	5,50
Kupferoxyd	2,86
Manganoxyd	1,60
Nickel und Kobaltoxyd	0,12
Kadmiumoxyd	0,01
Bleioxyd	1,67
Antimonoxyd	0,04
Eisenoxydul	1,17
Tonerde	3,25
Schwefel	2,60
Thallium	Spuren
Indium	Spuren
Gangart	15,00
Eisenoxyd	65,99
Kalk	0,11
Magnesia	0,08
	100,00

Alles, was S. 271 f. über das zu erstrebende Maximum des Schwefelgehalts in den Abbränden gesagt worden ist, bezieht sich nur auf das Rösten von eigentlichen Pyriten, d. h. Erzen, welche ganz wesentlich Doppeltschwefeleisen enthalten, und welche ausschließlich als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation gewonnen werden; bei diesen sind die Abbrände meist wertlos (vergl. 13. Kap.). Genau in dieselbe Kategorie gehören noch diejenigen kupferhaltigen Pyrite (mit nicht über 4 Proz. Cu), welche auf ihr Kupfer nur durch nasse Verhüttung der Abbrände verarbeitet werden können; auch für sie gelten die oben angegebenen Verhältnisse für den Schwefel in den Abbränden. Ganz anders aber steht es mit einer Anzahl von Erzen, bei denen die Röstrückstände durchaus in erster Linie als das eigentlich bezweckte Produkt stehen, und bei denen die Röstgase nur als Nebengewinn, ja oft nur, um sich ihrer zu entledigen, in Schwefelsäure übergeführt werden. Dahin gehören Kupferkies, Rohsteine u. dergl. (vgl. S. 66 ff.). Bei diesen ist ein Abrösten auf die oben angegebene Grenze des Schwefelgehaltes zum Teil nicht möglich, zum Teil (z. B. bei Kupferkiesen) gar nicht erwünscht, und gelten eben für jeden Fall bestimmte Regeln, welche aber nicht mehr in das Gebiet der Schwefelsäurefabrikation, sondern in das der Metallurgie fallen. Übrigens ist es auch in solchen Fällen, wo ein Schwefelgehalt für die weitere metallurgische Arbeit nötig ist, vom Standpunkte der Schwefelsäurefabrikation rationeller, zur Ersparnis von Lohn, Brennerraum u. s. w. das in Arbeit genommene Produkt in den Kiesöfen möglichst vollständig abzurösten, und den nötigen Schwefelgehalt nachträglich durch Zumischung von etwas ungeröstetem Material zu ergänzen. So verfahren z. B. die hydrometallurgischen Kupferhütten, wenn ihnen die Abbrände zu weit entschwefelt zukommen.

Indem wir nun zu der zweiten Grundbedingung eines guten Röstprozesses in den Kiesbrennern übergehen, nämlich daß dabei weder zu wenig noch zu viel Luft angewendet werde, lassen wir vorläufig noch die absoluten Luftmengen, um die es sich handelt, beiseite (vergl. darüber das 7. Kap.) und betrachten nur die praktischen Regeln und die am Ofen selbst beobachteten Erscheinungen. Wenn man zu wenig Luft zuläßt, sei es, daß nicht genug Löcher in der Aschenfalltür offen sind, daß der Schieber im Fuchs nicht hinreichend weit geöffnet ist, daß die Röhren durch Flugstaub verstopft sind, oder daß im ganzen Kammersysteme aus irgend welcher Ursache nicht genügend Zug vorhanden ist, so wird dieselbe Erscheinung eintreten können, wie bei den Schwefelöfen, wenn daselbst die Hitze zu groß ist; es wird nämlich Schwefel als solcher sublimieren und sich in den Zugkanälen, Flugstaubkammern, dem Gloverturm, oder in den Kammern selbst absetzen. Noch häufiger und wichtiger aber ist es, daß sich bei ungenügendem Luftzutritt die schon erwähnten Schlacken oder Sauen bilden. Diese bestehen, wie u. a. Scheurer-Kestner und Rosenstiehl gezeigt haben (S. 273), zum großen Teile aus Eisenmonosulfuret, FeS, das sich ja bekanntlich bei der Erhitzung von FeS_2 bei Luftabschluß (oder ungenügendem Luftzutritt) neben freiem Schwefel bildet. Es ist leicht schmelzbar und sintert in den Pyritöfen zu mehr oder weniger großen Schlackenkuchen, den „Sauen“, zusammen, auf welche die Luft gar nicht mehr einwirkt.

Das Eisenmonosulfuret schmilzt um so leichter zu Sauen zusammen, als bei ungenügendem Luftzutritt, wo die Abkühlung durch überschüssige Luft fehlt, lokal größere Hitze entwickelt wird, als bei voller Speisung mit Luft. Die Sauen schließen aber meist auch etwas frischen Pyrit mit ein, und verursachen schon durch den in ihnen selbst enthaltenen Schwefel einen Verlust. Ein weiterer noch viel größerer Verlust aber entsteht dadurch, daß da, wo sich eine solche Sau befindet, der Durchgang der Luft verwehrt ist und dann die Röstung des darüber und darunter befindlichen Pyrits höchst unvollkommen stattfindet. Die Hitze wird vielmehr lokal vermehrt und weiter nach unten getrieben, als es sein sollte; die Verbrennungszone wird dadurch weiter nach unten verlegt, und der Pyrit fällt beim Ausräumen der Abbrände zum Teil im rohen Zustande mit durch. Wenn sich Sauen im Ofen gebildet haben, so kommen sie naturgemäß beim Ausräumen der Abbrände allmählich weiter herab, und würden sich schließlich auf den Rost legen und diesen an der betreffenden Stelle ganz verstopfen. Dazu darf man es freilich nicht kommen lassen. Ein irgend sorgfältiger Arbeiter wird schon nach dem Ausräumen, ehe die neue Post Erz eingegeben wird, die Oberfläche des alten Erzes gut umarbeiten, und dabei herausfinden, ob Sauen vorhanden sind, die sich meist nahe an der Oberfläche bilden; es ist dann noch leicht, sie mit Haken an die Oberfläche zu bringen und aus der Arbeitstür herauszuziehen. Wenn man sie freilich anfangs übersehen hat und sie schon tiefer gesunken sind, wobei sie sich immer mehr vergrößern, so ist ihre Entfernung schon schwerer. Man muß dann mit einer sehr großen und schweren Brechstange von bestem, zähem Eisen (man hat deren von 4 m Länge und 5 cm Dicke), welche in der in Fig. 89 gezeichneten Weise gebogen ist, in den Ofen durch die Arbeitstür

Fig. 89.



einfahren, so lange darin arbeiten, bis man mit der Spitze *a* unter den Schlackenkuchen gekommen ist, und diesen durch die vereinigte Kraft mehrerer Männer, welche auf das Ende *b* wirken, in die Höhe zu heben suchen, trotz des Widerstandes der darüber lagernden Pyritmasse. Diese Arbeit ist eine sehr unangenehme, anstrengende und schwierige. Die in fast allen Kiesbrennern angebrachten Mitteltüren zwischen der Arbeitstür und den Rosten werden nur in den äußersten Fällen benutzt.

Bei den niedrigen Öfen, wo das Erz nur etwa 0,5 m tief liegt (S. 264), kommt Sauenbildung kaum je vor, wenigstens wenn das Erz gut abgesiebt ist, und alles unter 12 mm Korngröße ausgehalten wird. Dies läßt sich nach obigem auch gut verstehen.

Außer den anderen Ursachen kann der Luftzutritt im Kiesofen auch dadurch ungenügend sein, daß die Kiesschicht darin zu tief ist. Da die Tiefe der Kiesschicht von dem Vertikalabstande zwischen den Rosten und der Arbeitstür abhängt, so folgt daraus, daß man für Erze, welche sich in dieser Beziehung

sehr verschieden verhalten, auch verschieden gebaute Öfen anwenden muß. So war man z. B. gezwungen, die für irländischen Pyrit gebauten tiefen Öfen sofort zu verlassen, als man zu spanischem Pyrit überging. Bei der Höhe der Kiesschicht, welche für den armen Kies eben gerade recht war, um die Wärme besser zusammenzuhalten, wurde, als der reiche kupferhaltige, an sich leichter schmelzbare Kies zur Anwendung kam, einmal die Hitze viel zu stark, und zweitens konnte die Luft nicht schnell genug durchströmen, um an allen Punkten eine vollständige Verbrennung des Kieses zu ermöglichen, und aus beiden Ursachen kombinierte sich die, nach dem Vorangeschickten leicht verständliche Wirkung dahin, daß die Sauenbildung ganz übermäßig stark wurde. Man kann übrigens viel eher armen Kies in einem zu flachen, als reichen in einem zu tiefen Ofen brennen. Ein ungenügender Zug in den Kiesöfen wird sich bei stärkerem Grade schon dadurch leicht kenntlich machen, daß das Gas aus allen Ritzen herausbläst, und namentlich beim Öffnen der Arbeitstür oder auch des Aschenfalls massenhaft herausdringt. Umgekehrt soll aber auch der Zug nicht so stark sein, daß zu viel Luft in die Kammern kommt; die Röstgase müssen vielmehr so reich als möglich gehalten werden, worüber unten mehr. Man darf annehmen, daß der Zug gerade richtig ist, wenn bei Öffnung des Beobachtungsschieberchens in der Arbeitstür weder Gas noch Flamme daraus hervordringt, und andererseits die Flammen im Ofen nicht sichtbar dem Fuchs zustreben, sondern senkrecht und ganz ruhig aufsteigen; eher dürfen sie, bei aufgemachter Tür, dieser noch etwas zustreben. Da aber die genau richtige Luftzufuhr nur bei sorgfältiger Regulierung der Einströmungsöffnungen in der Bodentür geschehen kann, und bei jedem Öffnen der Arbeitstüren über oder unter dem Rost sehr viel mehr Luft einströmen muß, als man braucht, so ist es selbstverständliche Regel, daß man die Zeit, während deren ein solches Öffnen stattfindet, möglichst einschränkt, also das Beschicken, Schütteln der Roste und Entleeren möglichst schnell vornimmt. Sehr zweckmäßig ist es auch, die Löcher in der Bodentür ganz zu verschließen, während man die obere Arbeitstür geöffnet hält, oder andere der S. 262 ff. erwähnten Maßregeln zu treffen. Bei sehr knapper Schieberstellung oder schlechtem Zuge wird, wenn die Tür geöffnet wird, meistens, gerade weil nicht Raum für so viel eindringende Luft vorhanden ist, ein Teil des Gases herausströmen und in den Arbeitsraum gelangen; dieses ist natürlich sowohl ein Verlust, als auch eine Belästigung für die Arbeiter, und bei größerer Menge selbst für die Nachbarschaft.

Zur Regulierung des einströmenden Luftvolums kann man mehrere Wege einschlagen. Entweder reguliert man vor oder hinter dem Roste; das erstere geschieht durch die Löcher in der Arbeitstür, das letztere durch die Register in den Füchsen oder durch dasjenige am Schornstein hinter dem Kammersysteme. Die letztere Art ist freilich nur da von Nutzen, wo der Gasraum sämtlicher Öfen kommuniziert; im allgemeinen wird man eben im Schornstein oder auf mechanischem Wege mindestens so viel Zug geben, als man für die Öfen in maximo braucht, wobei man den atmosphärischen Zuständen gemäß öfters Änderungen eintreten lassen muß, und wird nun jeden einzelnen Öfen für sich regulieren. Dies könnte wohl am besten und sicher-

sten durch Register in den Füchsen der Einzelöfen geschehen; man findet aber nur selten, daß diese gebraucht werden; freilich müßten sie dann sehr genau schließen, und würden sich dann durch Flugstaub leicht zusetzen. Es wird also durch das Schornstein- und die Fuchsregister nur ein für allemal genügender Zug gegeben. Man reguliert vielmehr, wenigstens in England, fast allgemein die Lufteinströmung durch die Löcher in den Aschenfalltüren, von denen man eine beliebige Anzahl mit Pflöcken oder auf irgend welche andere Weise verschließen kann. Nach Hofmanns Report by the Juries (1862) wäre Scheurer-Kestner gar so weit gegangen, Combessche Anemometer dafür anzuwenden; es kann sich aber wohl dabei nur um einzelne Experimente gehandelt haben, da man schwerlich ein so empfindliches Instrument in einer den sauren Gasen und Staub so ausgesetzten Atmosphäre, und in den Händen von Arbeitern auf irgend lange Zeit brauchbar erhalten kann. Übrigens müßte dann natürlich das Anemometer mit einem Registrierapparat versehen sein. Es bleibt also immer dem Ofenarbeiter überlassen, je nach Bedürfnis die Löcher in der Tür auf- oder zuzumachen. Dagegen sind einfachere Anemometer für die Regelung des Kammerzuges allerdings sehr zu empfehlen, wie wir später sehen werden. In Stolberg wird, nach Auskunft aus 1902, abgesehen von dem Register am Ende des Systems, nur durch den Schieber reguliert, der den Raum unter den Rosten abschließt, in dem sich die Abbrandwagen bewegen.

Die Luftzufuhr wird nun im allgemeinen nach folgenden praktischen Regeln reguliert. Im Anfange, d. h. unmittelbar nach der Aufgabe einer frischen Post, braucht der Ofen noch nicht viel Luft, bis das Erz sich entzündet hat, was eine halbe bis eine ganze Stunde dauert. Dann muß man aber mehr Luft zulassen, immer mit der oben gemachten Beschränkung, daß die Flamme nur senkrecht aufsteigt und sich beim Aufmachen des Schieberchens in der Arbeitstür eher diesem zuneigt. Wenn aber die Hauptmenge des Schwefels verbrannt ist, und nur noch spärliche Flammen erscheinen, so sperrt man den Luftzutritt fast ganz ab und läßt die Hitze des Ofens weiter wirken. Etwa zwei Stunden, ehe es Zeit ist, den Ofen frisch zu beschicken, wird die Arbeitstür geöffnet, und das Erz bis zur Tiefe von 8 bis 10 cm mit einem Haken gut durchgerührt, umgewendet und etwaige kleine Schlackenkuchen entfernt. Wenn dabei noch blaue Flämmchen in irgend größerer Zahl erscheinen, so ist dies ein Zeichen, daß die Röstung nicht ganz vollständig war, und man muß dann etwas mehr Luft einlassen. Wenn die Zeit ganz herum ist (sei es nach 12 oder nach 24 Stunden), so schließt man die Luft unten ganz ab, öffnet die schmalen Türen für die Roststäbe und dreht je einen um den anderen zwei- oder dreimal hin oder her. Dabei muß der Arbeiter durch die Arbeitstür nachsehen, ob die Schicht auch ganz gleichmäßig niedergeht; er kann es sehr gut nach dem Augenmaße einrichten, nicht zu wenig oder zu viel abzulassen. Dann wird sofort mit möglichster Schnelligkeit die schon vor dem Ofen bereit liegende Beschickung von Stückkies, meist mit etwas besonders hingelegtem Feinkies, eingetragen, wobei die auf S. 272 oben angeführten Regeln zu beachten sind, und der Prozeß geht wieder von vorn an. Es ist klar, daß ein regelmäßiger Turnus in der Beschickung, so daß also z. B. alle ein oder zwei Stunden ein

neuer Ofen an die Reihe kommt, wie es schon für eine regelmäßige Gasentwickelung unentbehrliche Bedingung ist, auch in Beziehung auf die gleichmäßige Verteilung der Arbeit über den ganzen Tag großen Vorteil bringt.

Die Arbeiter müssen die Roststäbe ganz gleichmäßig schütteln, wenn sie die Abbrände entleeren wollen, damit das Erz nicht an einer Stelle mehr als an einer anderen herunterkommt. Auch müssen sie Sorge tragen, daß nur kalte, wirklich ausgebrannte Teile, keine rotglühenden Erzteile herunterkommen. Sie müssen hiernach das Erz oben durch die Arbeitstür mit der Eisenstange aufbrechen und dann umkrählen, um die Oberfläche wieder abzuebnen. Dann werfen sie das neue Erz ganz gleichförmig auf, wobei sie aber das Niveau an der Arbeitstür etwa 5 cm tiefer als hinten und an den Seiten halten.

Zwei Mann können 18 bis 20 Öfen bedienen, von denen jeder 300 bis 400 kg in 24 Stunden brennt, einschließlich des Wegkarrens der Abbrände und der Beschickung mit Salpeter.

Das Innere des Kiesofens ist natürlich nach Einwerfen einer neuen Charge zunächst ganz schwarz. Erst allmählich zeigen sich blaue Flämmchen, welche dann größer und lebendiger werden und die ganze Masse bedecken. Nach einigen Stunden werden sie wieder seltener; die Masse ist aber inzwischen heiß geworden und wird hellrotglühend aussehen. Später wird sie wieder kälter und die Glut ist am Ende der Periode oft gar nicht oberflächlich sichtbar. Sowie aber in der Masse gerührt wird, zeigt sie sich von neuem. Ein praktisches Zeichen, welches die Arbeiter gern anwenden, um sich zu überzeugen, daß der Ofen nicht zu heiß sei, um schon wieder beschickt zu werden, sind mit Schwefel an die Ofentür gemachte Striche. Solange sich diese sofort entzünden, ist der Ofen noch zu heiß; erst wenn sie stehen bleiben, ist er kalt genug zum Beschicken. Häufig muß man nach dem Drehen der Roststäbe und Entfernung der Abbrände noch einige Zeit, selbst mehrere Stunden warten, damit sich der Ofen etwas abkühlt; auch hat dies den Vorteil, daß die oberste, noch immer etwas brennbare Schicht durch das Umdrehen und Aufrütteln dazu gebracht wird, ihren Schwefelgehalt besser zu verbrennen, was bei sofortigem Einwerfen von kaltem Kies viel schwieriger ist.

Im allgemeinen dauert es immer einige Zeit, ehe die Arbeiter sich an einen neuen Ofen oder an eine neue Schwefelkiessorte gewöhnen. Wenn man also selbst geübte Arbeiter von anderen Orten her entnimmt, so muß man besondere Aufmerksamkeit auf sie verwenden, und noch mehr ist das der Fall, wenn es gilt, eine neue Kiessorte zu probieren. Wenn es irgend angeht, soll man nicht verschiedene Sorten durcheinander probieren, sondern bei einer Sorte längere Zeit bleiben, weil nur so die Arbeiter sich an eine vollkommen richtige Behandlung des Ofens gewöhnen. Jede Kiessorte verlangt eben eine etwas verschiedene Behandlung, was die Luftzufuhr, das Umbrechen u. s. w. betrifft.

Ein äußerst wertvolles Hilfsmittel zur Regulierung des Ofenganges ist die Analyse der Röstgase, die indessen wohl fast immer nur für eine ganze Batterie von Öfen zusammen in dem gemeinschaftlichen Kanale vorgenommen wird. Hierüber wird weiter unten Näheres angegeben werden.

Wenn ein Kiesofen im richtigen Gange ist, so wird er, von außen angefühlt, in seinem oberen Teile, etwa 15 cm unterhalb der Arbeitstür, so heiß sein, daß man die Hand darauf nicht ertragen kann; weiter unten muß er kühler sein, und unmittelbar über den Rosten soll er unter allen Umständen kalt oder höchstens handwarm sein. Dieses ist eines der wichtigsten praktischen Kennzeichen für den richtigen Ofengang. Wenn ein Ofen unten heiß wird, so kann das freilich die Folge von ungenügendem Zuge sein, aber auch, was im Grunde auf dasselbe, d. h. auf ungenügende Luftzufuhr, herauskommt, es kann entweder zu viel Kies aufgegeben worden sein, oder es ist zu viel Feinkies im Ofen, welcher die Zwischenräume verstopft hat. Wenn zu viel Kies da war, was nur bei neuen Erzen leicht vorkommen kann, so muß man eben kleinere Beschickungen machen. Ist zu viel Feinkies im Ofen, so kann das herrühren: von ungenügendem Sieben, von zu großem absichtlichen Zusatz von Staub, vom Zerfallen von Klütten im Ofen oder vom Dekrepitieren sogenannten „explosiven" Erzes (S. 44).

Jedenfalls ist das erste, was man tun muß, abgesehen von Abstellung des zu Grunde liegenden Übelstandes, daß man den zu heißen Ofen wieder „kuriert". Man muß vor allem mehr Luft zulassen, und um die Hitze noch sicherer hinauf zu treiben, muß man die neue Ofenbeschickung etwas später als gewöhnlich machen, und den Kies fast gar nicht in die Mitte des Ofens, sondern an die Seiten- und Hinterwände bringen. Es dauert immerhin einen oder zwei Tage, manchmal mehr, ehe ein Ofen wieder die Normaltemperatur angenommen hat. In besonders hartnäckigen Fällen bleibt nichts übrig, als einen oder zwei Tage lang nur ganz kleine Beschickungen zu machen, bis alles ins Gleiche gekommen ist. Manche helfen sich sogar dadurch, daß sie die oberste glühende Kiesschicht herausnehmen, etwas abkühlen lassen und in den Ofen, der ohnehin bei der niedrigeren Kiesschicht viel geringeren Zugwiderstand erfahren hat und dadurch etwas abgekühlt ist, zurückgeben.

Wenn ein Ofen längere Zeit zu heiß geht, was auch immer die Ursache davon sein möge (Luftmangel, zu große Beschickungen, Verstopfen durch Staub, schlechtes Durcharbeiten), so wird die Folge davon immer die gleiche sein, nämlich vermehrte Sauenbildung, mit allen ihren früher beschriebenen unangenehmen Folgen. Es sind dem Verfasser Fälle vorgekommen, wo nichts übrig blieb, da die Sauen gar nicht zu bewältigen waren, als den Ofen auszuschalten, die Roste auszuziehen und ihn ganz zu entleeren und frisch zu füllen.

Es kommt natürlich auch vor, daß ein Ofen zu kalt geht, und die neuen Beschickungen sich nur äußerst träge entzünden. Auch dieses kann an einem Mangel an Zugluft liegen, oder aber daran, daß die Beschickungen zu klein sind, und ist dann leicht abgestellt. Wenn es aber so weit gekommen ist, daß der neu beschickte Kies sich gar nicht mehr entzünden will, so bleibt nichts übrig, als aus einigen der übrigen Öfen recht heißen Kies hineinzubringen; auf diese Weise läßt sich bei einiger Geduld immer Abhilfe schaffen, außer wenn etwa große Sauen auf dem Roste liegen oder andere grobe Fehler vorgekommen sind, die erst abgestellt werden müssen, ehe man daran denken kann, den Ofen richtig

zu betreiben. Ein öfters gebrauchtes, aber verwerfliches Mittel bei zu kaltem Ofengange ist es, glühende Kohlen auf den Kies zu legen. Die Kohlensäure wird nämlich für einen großen Feind des Kammerprozesses gehalten, mehr als der Verdünnung der Gase entspricht; doch ist dieser Punkt noch nicht ganz aufgeklärt.

Ein Kiesofen kann auch zu kalt gehen, wenn zu viel Zug vorhanden ist, wenn also neben der zu seinem regelmäßigen Gange in intensivster Form nötigen Luft noch ein Überschuß davon durchgesaugt wird, der dann nur als inertes, abkühlendes Gas wirken kann. Dies ist ein sehr großer Fehler, denn es vermehrt sich dadurch der Salpeterverbrauch, und es vermindert sich die Ausbeute an Schwefelsäure in sehr hohem Grade. Schon lange, ehe noch eine Abkühlung der Öfen dadurch eintritt, kann der Luftüberschuß in eben erwähnter Weise schädlich werden, und man muß sich gerade darum durch Beobachten der Art, wie sich die Flamme im Ofen verhält, viel besser aber durch Analyse des Röstgases, davon überzeugen, daß das richtige Verhältnis vorhanden ist.

Balard erzählt in dem siebenten Bande der Rapports du Jury international (Exposition de 1867), p. 29, daß bei den ersten Versuchen von Perret und Olivier, Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation zu verwenden, sie nach vielen Versuchen endlich die Verbrennung genügend leiten konnten, aber nur eine sehr kleine Ausbeute an Schwefelsäure erhielten. Sie schrieben dieses ungenügendem Zuge zu und brachten einen Ventilator an: aber jetzt sank augenblicklich die Ausbeute auf ein Minimum. Man versuchte nun das andere Extrem: die Luftkanäle wurden schnell verstopft, in der Eile mit Brettern, die mit Schaffellen bedeckt und mit Stützen angedrückt wurden. Sofort wurde der Kammergang regelmäßig und damit war der Schlüssel zur Anwendung des Pyrits in der Schwefelsäurefabrikation gefunden. Wahrscheinlich sind auch die früher erwähnten Bemühungen von Clément-Desormes in dieser Beziehung daran gescheitert, daß er zu viel Luft einströmen ließ.

Es wird davor gewarnt, feuchten Schwefelkies anzuwenden (Kerl-Stohmanns Chemie, 3. Aufl., 6, 197), weil sich sonst beim Rösten statt der schwefligen Säure mehr schwefelsaure Salze bilden, die dann in der Hitze Schwefelsäureanhydrid abgeben. Dieses nimmt Feuchtigkeit auf und kondensiert sich schon vor den Kammern in den Leitungskanälen als Schwefelsäure, die zerstörend auf die Kanäle einwirkt u. s. w. Man soll sogar bei feuchtem Wetter schon ähnliche Erscheinungen beobachten und ein geringeres Ausbringen in den Kammern finden, weil dann die in die Öfen eindringende Luft feucht ist. Ich selbst habe eine solche Wirkung der feuchten Witterung nie bemerkt, noch auf vielfältige Erkundigung bei anderen Fabrikanten etwas davon hören können. Nähere Untersuchungen, wie es sich damit verhält, wären also erwünscht. Die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sowohl als das Auftreten von flüssiger Schwefelsäure in den Verbindungsröhren sind zwar vollständig konstatiert (vergleiche unten), aber daß etwa vorhandene Feuchtigkeit begünstigend darauf einwirke, ist noch nicht nachgewiesen und bezüglich der Bildung von Schwefelsäureanhydrid sogar mehr als unwahrscheinlich.

Nach dem oben Gesagten ist es wohl kaum nötig, es ausführlicher zu erörtern, daß es für jeden Ofen und jede Beschickungsweise nur sehr enge Grenzen gibt, innerhalb deren die Beschickungs menge hin- und herschwanken kann (vergl. S. 265 ff.). Nimmt man zu viel, so schlackt der Ofen; nimmt man zu wenig, so wird er kalt. Wenn man also aus irgend welchen Gründen an der täglichen Kiesmenge abbrechen will, so muß man eben die nötige Zahl Öfen ausschalten, aber die übrigen voll gehen lassen. Nur wenn es sich um ganz vorübergehende Unterbrechungen handelt, kann man einmal auf einige Tage etwas weniger Erz aufgeben; aber der Verfasser möchte auch hier empfehlen, lieber die meisten Öfen ruhig weiter fungieren zu lassen, und nur die erforderliche Anzahl derselben durch Schließen aller Zugänge ohne neue Beschickungen im Glühen zu erhalten. Man wird dann viel leichter diese Öfen mit Hilfe der anderen, gut gehenden, später wieder in Ordnung bringen können, als wenn sie alle kalt geworden sind.

Demjenigen, welcher die Sache nicht praktisch kennt, könnte es vorkommen, als ob bei den vielen Fehlerquellen es zu den schwierigsten Aufgaben der Technik gehören müßte, eine Batterie Pyritöfen im richtigen Gange zu erhalten. Dem ist aber nicht so; wenn die Öfen einmal in Ordnung sind, so bleiben sie bei einigermaßen zuverlässigen Arbeitern und der gehörigen Kontrolle von Seiten des Aufsichtspersonals sehr lange in diesem Zustande, und machen weniger Schwierigkeiten, als selbst die Schwefelöfen. Wenn sie freilich in Unordnung kommen, so bedarf es eines energischen und erfahrenen Betriebsleiters, um sie wieder zu „kurieren".

3. Verbrennung von Feinkies.

Bei Stückkiesöfen wird in der Regel nur darauf gesehen, daß keine gröberen Stücke darin sind, als durch ein Sieb mit 75 mm Maschenöffnung gehen, und keine kleineren, als auf einem solchen von 12 mm zurückbleiben; wo man keine besonderen Apparate für pulverförmigen Kies hat, geht man ohne großen Schaden bis 6 mm Maschenöffnung herab. Aber jedenfalls muß derjenige Staub, welcher dann noch abfällt, auf besondere Weise behandelt werden. Dies wird nun je nach den Umständen in sehr verschiedener Weise geschehen können. In solchen Fabriken, welche nicht Erzschliech als solchen ankaufen, handelt es sich nur um den dem Stückerz beigemengten Staub und um den außerdem beim Brechen entstehenden Abfall. Dieser ist viel größer beim Brechen mit Maschinen als von Hand, nämlich bei mittelharten Erzen schon 20 Proz., bei weichen noch mehr, und früher, ehe man rationelle und wirklich befriedigende Vorrichtungen zur Verbrennung von Erzklein hatte, kam es dahin, daß große Fabriken, die sich schon eine Steinbrechmaschine angeschafft hatten, wieder zu dem drei- bis sechsmal teureren Brechen durch Handarbeit zurückgingen, um nicht so viel Erzklein zu haben. Namentlich war dies der Fall bei solchen, welche mit weichen Erzen, wie dem der Tharsis-Grube, arbeiteten; bei norwegischem Erze war der Vorteil immer auf Seiten des mechanischen Brechens, weil sie viel härter sind und wenig Staub geben. Wenn die Menge der durch

das kleinere Sieb gehenden Kiesteilchen nicht etwa $7^1/_2$ Proz. des ganzen Erzes übersteigt, so kann man sich, nach jahrelanger Erfahrung des Verfassers, ganz ohne besondere Vorrichtung für dieselben in folgender Weise behelfen. Man siebt das Kleine wie gewöhnlich aus und läßt davon für jeden Ofen eine bestimmte Menge neben den gröberen Kies hinlegen. Wenn die gesamte Beschickung z. B. 350 kg beträgt, so läßt man 325 kg als Grobes und 25 kg als Feines hinlegen; mehr als dieses Verhältnis führt leicht zu fehlerhaftem Gange des Ofens. Zuerst wird nun der grobe Kies wie gewöhnlich eingeworfen und dann erst das Feine, aber in der Weise, daß der Arbeiter es mit der Schaufel den Seiten und der Rückwand des Ofens entlang wirft, und den größten Teil der Oberfläche, namentlich die Mitte des Brenners, frei davon erhält. Ohnehin soll der Kies im Inneren des Brenners nach dem Einwerfen in der Art mit dem Haken abgeglichen werden, daß die eben erwähnten Stellen höher als das Zentrum des Brenners sind. Der Grund davon ist der: die von unten eintretende Luft findet bedeutend weniger Widerstand an den verhältnismäßig glatten Wänden, als im Zentrum der Kiesschicht, und wird mit Vorliebe an den ersteren aufsteigen; es wird also unter sonst gleichen Verhältnissen das Zentrum weniger Luft bekommen, als die den Wänden zunächst liegenden Teile. Wenn aber das Niveau der letzteren etwas höher ist, und namentlich wenn der freie Durchgang der Luft durch den dorthin geworfenen Erzstaub gehemmt ist, so werden sich die Zugkräfte ausgleichen, und die Abröstung wird über den ganzen Ofen gleichmäßig erfolgen. Zu weit darf man selbstverständlich damit nicht gehen; auch darf man nicht erwarten, daß bei dieser Arbeitsweise die Abröstung ebenso regelmäßig ausfällt, als wenn man Stücke und Feines jedes nach der dafür am besten geeigneten Arbeitsweise behandelt.

Die beschriebene Einrichtung genügt überhaupt gar nicht, wenn man über $7^1/_2$ Proz. Kleines vom Erzgewichte zu bewältigen hat, und man muß dann besondere Vorkehrungen treffen. Die älteste Methode ist wohl die folgende: Das Erzpulver wird eingebunden, d. h. ohne weitere Zerkleinerung mit hinreichend viel grob gepulvertem Ton oder Lehm gemischt, um es einigermaßen plastisch zu machen, das Gemenge mit Wasser zu einem mörtelähnlichen Brei angemacht, in Klumpen (Klütten) geformt und auf dem Dampfkessel oder den Pyritöfen getrocknet. Man wird dazu selten unter 10 Proz. Ton vom Erzgewichte brauchen, häufig mehr, sogar bis 25 Proz. Die „Klütten" werden dann in den gewöhnlichen Pyritofen zugleich mit dem Stückkies geladen, aber nie zu viele auf einmal (höchstens ein Sechstel des Ganzen), weil sie doch im Ofen nach Kurzem in Staub zerfallen und bei stärkerer Beimischung den Zug verstopfen würden. Nur in manchen Gegenden hat man einen so fetten und von dekrepitierenden Beimischungen so freien Ton, daß die damit angefertigten Klütten sich ziemlich gut im Ofen halten und abrösten lassen. Die Arbeiter gehen ihrem Gebrauche immer möglichst aus dem Wege, weil sie den Ofengang trotz der oben angeführten Beschränkung ihrer Quantität schon sehr stören; wenn ein Ofen nicht ganz warm geht, muß man sie überhaupt sofort weglassen. Um sich ihrer ohne Beeinträchtigung des Ofenganges zu entledigen, brennt man sie an manchen Orten in besonderen Öfen, gemischt mit „coal brasses", d. i.

dem aus den Steinkohlen ausgelesenen Schwefelkies (S. 36), welcher infolge seines Kohlengehaltes lebhafter brennt und größere Hitze gibt als reiner Pyrit, aber dafür auch die schädliche Kohlensäure in die Kammern bringt. Gewöhnlich wird durch das Einbinden zu Klumpen nicht viel gewonnen, weil eben die Masse im Ofen zu schnell zerfällt, und man kommt beinahe ebenso weit, wenn man sich die Mühe und die nicht ganz unbedeutenden Kosten des Anmachens mit Ton erspart und den Staub gleich direkt in den Ofen mit einwirft. Nur durch sehr starke Beimischung von Ton kann man dem Zerfallen entgegenwirken, aber dann ist der Schwefelverlust und die Verunreinigung der Abbrände um so größer. In beiden Fällen kommt der Schwefelgehalt in den Abbränden sehr hoch, auf 6 bis 8 oder gar 10 Proz. Wo die Rückstände an Kupferhütten gehen, pflegen sich diese die Tonklütten ganz zu verbitten.

Die mit Ton eingebundenen Klütten sind mit so viel Übelständen behaftet, daß man sich bald nach etwas anderem umsah. Unbedingt nötig war dies natürlich, wo man überhaupt nur Schliech zur Verfügung hatte, oder ihn so billig bekommen konnte, daß man von der Verbrennung von Stückkies ganz oder teilweise absehen wollte. An den Gruben, in denen der Kies gefördert wird, befanden sich früher meistens ungeheure Halden von Grubenklein, welches früher gar nicht abzusetzen war und von den Besitzern manchmal gern für die Transportkosten hergegeben worden wäre, um sich nur Raum zu verschaffen. An anderen Orten kommt der Pyrit überhaupt nur in ganz loser, grob kristallinischer Form vor, und an anderen wieder wird er durch nasse Aufbereitung, also ganz und gar in Schliechform, gewonnen. Es lag also eine starke Veranlassung dazu vor, Apparate zu konstruieren, in denen man das Erzklein in größeren Mengen nützlich verwenden konnte.

Man kann die Vorrichtungen zur Verbrennung von unvermischtem Feinkies in drei Klassen einteilen, nämlich: 1. solche, welche mit Aufwendung von äußerer Erhitzung arbeiten, 2. solche, welche die Hitze von Stückkiesbrennern benutzen, 3. solche, welche den Feinkies ohne anderweitige Apparate für sich verbrennen.

a) Verbrennung von Feinkies mit Hilfe von Kohlenfeuerung.

Abgesehen von der Verwendung von „Klütten“ ist es die älteste Methode zur Verwertung von Feinkies, ihn auf der Sohle eines von unten geheizten Ofens auszubreiten, dessen Feuerung sich an einem Ende befindet, während das Erzklein am anderen Ende eingeführt und allmählich nach dem Feuerungsende hin bewegt wird, so oft Raum durch Ausziehen von ausgebranntem Erz entsteht. Da in diesen „Fortschaufelungsöfen“ das Erz auf seinem Wege von einem zum anderen Ofenende oftmals umgewendet wird, so nahm man an, daß der Schwefel sehr gründlich ausgebrannt werden müsse. Dies ist jedoch nur in sehr unvollkommenem Maße der Fall, selbst bei 30 m langen Öfen. Zudem ist der Aufwand an Brennstoff im besten Falle recht bedeutend, nämlich nicht unter 50 Proz. vom Gewicht des Pyrits, gewöhnlich größer; man braucht viel Handarbeit, und das fortwährende Öffnen der Arbeitstüren bringt viel frische Luft in die Kammern (wozu selbst oft noch Feuergase durch Ritzen in der Ofen-

sohle kommen), was auf das Ausbringen und den Salpeterverbrauch sehr ungünstig einwirkt. Wir werden daher keine Einzelheiten über diese Art von Öfen geben, sondern verweisen auf die 1. Aufl. d. W., **1**, 165 bis 168, wo der belgische Muffelofen, die Öfen von Spence, von Godin, von Imeary und Richardson beschrieben und teilweise abgebildet sind. Seitdem man erkannt hat, daß zur Verbrennung von Pyritklein keine äußere Hitze erforderlich ist, erscheinen alle solche Öfen ganz irrationell und sind wohl auch ganz ausgestorben, abgesehen natürlich von dem ganz verschiedenen Falle der Röstung von Bleiglanz und anderen Erzen, welche allerdings fremder Hitze zur Abröstung bedürfen.

b) Abrösten von Feinkies in durch Stückkiesöfen geheizten Apparaten.

Als dies eingeführt wurde, bedeutete es eine große Verbesserung der alten Methoden, muß aber heute auch schon für veraltet erklärt werden, jedenfalls bei eigentlichem Pyrit. Wir werden daher auch diese Verfahren, im Gegensatz zur 1. Auflage, nur ganz kurz erwähnen.

Der erste Ofen zur Abröstung von Pyritklein mittels der in Stückkiesbrennern abgegebenen Hitze scheint der in Frankreich am 24. Januar 1852 patentierte Ofen von Usiglio und Dony gewesen zu sein, der jedoch nicht sehr gut arbeitete. Viel wichtiger wurde der von Olivier und Perret konstruierte Ofen, welcher sich in den meisten französischen Werken einführte und viele Jahre lang benutzt wurde, bis er durch den Malétra-Ofen verdrängt wurde. Olivier und Perret brachten über einem gewöhnlichen Schachtofen für Stückkies eine Anzahl Tonplatten an, welche mit einer dünnen Schicht (nicht über 20 mm) Pyritstaub beschickt wurden (genaue Beschreibung und Zeichnungen 1. Aufl. d. W., **1**, 171 bis 174). Man kann darin 1 Gew.-Tl. Feinkies auf 2 Gew.-Tle. Stückkies abrösten, wobei 4 bis 5 Proz. Schwefel in den Abbränden bleiben. Der ganze Ofen war ursprünglich 6 m hoch, was eine zweite Arbeitsbühne oberhalb der Hüttensohle erforderte, und viel Arbeit verursachte. Später machte man ihn weniger hoch und legte alle Türen auf eine Seite, so daß man eine Anzahl von Öfen zu einer Batterie verbinden konnte.

Eine einfachere Form dieses Systems, bestehend aus einer einzigen Gußeisenplatte oberhalb der Stückkiesbrenner, war (zuerst von MacCulloch) in verschiedenen Fabriken am Tyne eingeführt worden, mußte aber bald wieder aufgegeben werden (1. Aufl. S. 169 bis 171).

Eine andere Art der Ausführung desselben Prinzips stellt der Ofen von Hasenclever und Helbig vor (1. Aufl. S. 174 bis 178). Bei diesem war am Ende einer Reihe von Stückkiesöfen eine Art Turm angebracht, mit acht geneigten Tonplatten, über welche das Erzklein allmählich herunterrutschen und auf diesem Wege abgeröstet werden sollte. Aber das Prinzip des selbsttätigen Nachrutschens bewährte sich nicht; die Bewegung des Erzkleins mußte durch Handarbeit unterstützt werden, wobei viel falsche Luft eindrang, und obwohl viele solcher Öfen erbaut worden sind, besonders in Deutschland, so sind sie

doch schon seit einiger Zeit ganz wieder abgekommen und sehe ich deshalb von ihrer nochmaligen Beschreibung ab.

c) Verbrennung von Feinkies ohne äußere Erhitzung.

Hier müssen wir zunächst ein Verfahren beschreiben, welches keine besonderen Feinkiesöfen beansprucht, und nur eine Vervollkommnung der „Klüttenmethode" darstellt. Es beruht darauf, daß Schwefelkies, in Form von sehr feinem Pulver mit Wasser innig vermischt, schon ohne Zuhilfenahme einer plastischen Substanz zu einer festen Masse zusammenbäckt. Dies kommt daher, daß der fein verteilte Pyrit bei Gegenwart von Wasser und Luft schon nach kurzer Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur sich zu oxydieren anfängt und dabei basisches Ferrisulfat entsteht, welches die einzelnen Körnchen des Pyrits fest zusammenkittet. In genügendem Maße tritt dieses Resultat jedoch nur dann ein, wenn die einzelnen Körnchen des Pyrits eben sehr klein (fast so fein wie Weizenmehl) und die Mischung mit Wasser eine höchst innige ist, und dieses läßt sich durch bloßes Sieben und Anfeuchten des Pyrits nie erreichen. Man muß daher das Erzklein auf einer Mühle mit Wasser zusammen fein mahlen und benutzt dazu in England die daselbst für Mörtelbereitung in größerem Maßstabe üblichen „pug-mills", eine Art vertikaler Mühlen (Kollermühlen), oft mit rotierender Bodenpfanne, und (bei feststehender Pfanne) in der Art konstruiert, daß nach Ende der Operation, wenn also das Gemenge die richtige Konsistenz hat, dasselbe mechanisch aus der Mühle herausgeschafft wird.

Man wirft das Kiespulver auf die Mühle, läßt Wasser dazu laufen, und läßt nun die Mühle arbeiten, bis ein ganz gleichmäßiges, einem feinen Mörtel ähnliches Gemisch entstanden ist, welches schon für sich einigermaßen plastische Eigenschaften zeigt. Die fertige Masse wird in Schichten von etwa 12 mm Dicke auf der Decke der Kiesöfen getrocknet, öfters in Kuchen von etwa 50 cm im Quadrat, und ist schon nach 24 bis 36 Stunden so hart geworden, daß man sie gebrauchen kann. Man zerbricht sie dann in Stücke von derselben Größe wie den Stuffkies und beschickt sie zugleich mit diesem in die gewöhnlichen Kiesbrenner mit Rost. Dabei ist man an kein bestimmtes Verhältnis gebunden, denn die auf diese Weise bereiteten Klütten sind sehr hart, so daß man sie ohne Schaden auf den Boden werfen kann; sie zerfallen nicht im Kiesofen und brennen sich ebenso gut aus wie Stückkies; auch ist natürlich ihr Abbrand ebenso viel wert als derjenige des Stückkieses, während der mit Ton verunreinigte die Verwendung des aus den Kupferhütten schließlich abgegebenen Eisenoxyds sehr erschwert (S. 284).

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der, daß die Mühlen durch den harten Pyrit ziemlich leiden; aber trotzdem ist es in England in den großen Fabriken noch immer sehr verbreitet. Die Kosten desselben belaufen sich an Arbeitslohn für das Mahlen, Transport auf die Brenner zum Trocknen, Herunterschaffen, Zerbrechen, Wiegen und Ablegen vor die Brenner auf $1^1/_3$ Mark per Tonne. Dazu kommt noch eine halbe Mark für Kohlen zum Betrieb der

Mühle und Verschleiß derselben, im ganzen jedenfalls nicht über 2 Mark; außerdem natürlich noch der Arbeitslohn für das Brennen in den Kiesöfen selbst (auch wieder etwa 2 Mark per Tonne in Nordengland).

Dasselbe Ergebnis wird vielleicht in vollkommenerer, jedenfalls aber weitaus kostspieligerer Weise durch das Verfahren von H. Wurtz erreicht (Ver. St. Pat. Nr. 252 287). Er mischt das Erzklein mit gepulvertem metallischen Eisen, befeuchtet das Gemenge mit einer Lösung von Eisenvitriol und läßt das Ganze durch Rosten zusammenkitten.

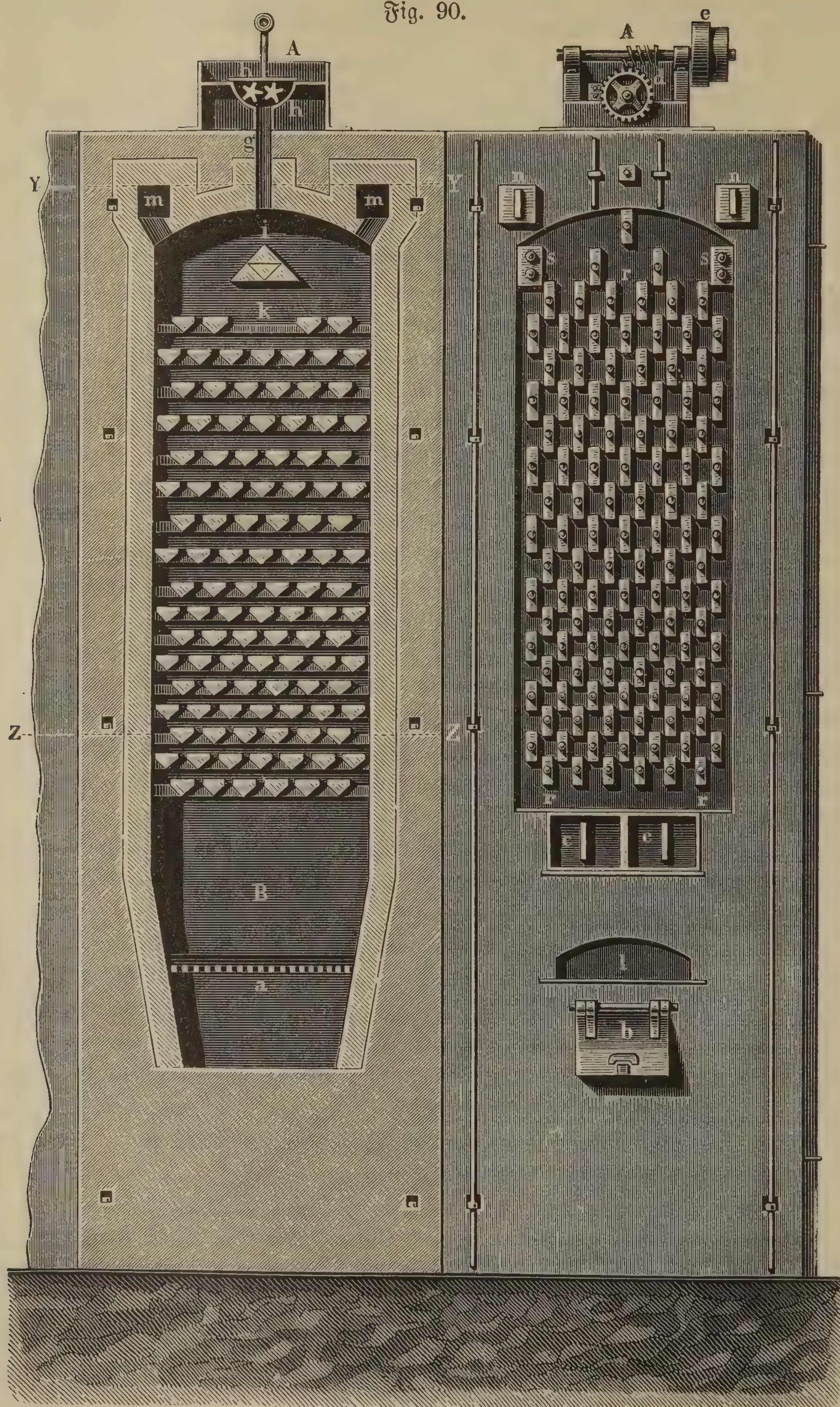
Das eben erwähnte Verfahren ist nicht anwendbar in den Fällen, wo die größere Menge oder das Ganze des zu verwendenden Kieses in Form von Erzklein gegeben ist. Hier konnte man früher nur die oben (S. 284) erwähnten Fortschaufelungsöfen mit allen ihren Schattenseiten anwenden. Der erste, welcher zeigte, daß die durch die Verbrennung des Eisenbisulfurets erzeugte Hitze vollkommen ausreicht, um den Vorgang ohne Mitwirkung von äußerer Hitze durchzuführen, ganz ebenso bei Feinkies wie bei Stückkies, war Moritz Gerstenhöfer, dessen Öfen (welche zuerst 1864 in Gang kamen und durch eine Beschreibung von Bode 1866 bekannter wurden) in der 1. Aufl. d. W. **1**, 182 bis 192 ausführlich beschrieben und durch viele Abbildungen verdeutlicht sind. Wir geben hier nur eine Zeichnung, Fig. 90, und eine kurze Beschreibung. Der Ofen ist ein Schacht von 5,2 m Höhe, 1,3 m Länge und 0,8 m Breite, gefüllt mit einer großen Anzahl von Tonprismen, die so angeordnet sind, daß die Zwischeräume je zweier Prismen auf die Prismen der oben und unten benachbarten Schichten treffen. Das Erzklein wird durch geriffelte Speisewalzen eingeführt und fällt von Schicht zu Schicht herunter, wobei es die auf den Prismen liegenden Erzteilchen entsprechend der natürlichen Böschung des Erzes herunterstößt. Ehe man mit der Speisung durch Erz beginnt, wird der Ofen durch ein Kohlenfeuer auf helle Rotglut gebracht; später ist die Verbrennung des Pyrits durch die von unten eintretende Luft eine genügende Wärmequelle.

Die beiden großen Nachteile des Gerstenhöfer-Ofens sind die große Menge des darin erzeugten Flugstaubes und die sehr unvollkommene Entschwefelung, die nur auf 8 bis 10 Proz. S in den Abbränden geht. Besonders aus diesen Gründen ist jener sinnreiche Apparat beinahe allenthalben wieder abgeschafft worden und wird heute nur zum Abrösten von Rohstein in einigen wenigen Kupferhütten angewendet. Auch in Freiberg, wo man ihn früher für Erze und Hüttenprodukte mit 25 bis 36 Proz. S anwendete, ist er durch den Rhenania-Röstofen (s. u.) verdrängt worden.

Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. **45**, 228) hätte Perret später einen dem Gerstenhöferschen ähnlichen, aber von dessen Fehlern freien Ofen konstruiert. Der Pyrit soll darin vollständig ausgenutzt und nur halb so viel Arbeit wie bei Malétra-Öfen (s. u.) erfordert werden. Zur Zeit, als dieser Bericht erschien, war augenscheinlich der betreffende Ofen noch im Versuchsstadium, und da seitdem nichts darüber verlautet hat, muß man annehmen, daß er sich doch nicht bewährt hat.

Die durch Gerstenhöfers Erfindung nur unvollkommen verwirklichte

Fig. 90.



Absicht ist auf sehr einfachem Wege wirklich erreicht worden, in der Tat so einfach, daß man nicht einmal daran dachte, die Erfindung zu patentieren, obwohl sie sich später als außerordentlich wichtig erwies. Malétra, Besitzer der Fabrik zu Petit Quevilly bei Rouen, wo längere Zeit der Feinkies in Olivier-Perretschen Öfen gebrannt worden war, kam auf den Gedanken, den oberen Teil dieses Ofens von dem unteren zu trennen und das Erzklein durch seine eigene Verbrennungshitze abzurösten, ohne Unterstützung eines Stückkiesbrenners. Diese, um 1867 herum mit Hilfe von Tinel ausgearbeitete Idee hatte vollständigen Erfolg; aber trotzdem, und obwohl der so konstruierte „Etagenofen" oder „Plattenofen" der einfachste und billigste aller Feinkiesöfen ist, wurde er doch verhältnismäßig langsam bekannt. Erst seit 1873, wo die Wiener Weltausstellung die Aufmerksamkeit auf ihn lenkte, verbreitete er sich mit großer Schnelligkeit; in England erst seit 1880, nachdem er dort durch vorliegendes Werk bekannt geworden war. Der erste Ofen außerhalb Frankreichs scheint in der Fabrik von Gebrüder Schnorf zu Ütikon am Züricher See 1870 gebaut worden zu sein; der erste in Deutschland in der Kunheimschen Fabrik in Berlin.

Fig. 91 (a. S. 290) gibt einen Längsdurchschnitt und Fig. 92 (a. S. 290) einen Querdurchschnitt, letzteren durch zwei benachbarte Öfen; gewöhnlich sind mehrere nebeneinander aufgestellt. Um ihn in Gang zu setzen, dient der Kohlenrost *a* mit Feuertür *b*, die jedoch nebst dem Aschenfall vermauert wird, sobald der Ofen Rotglut angenommen hat. Während der Feuerung mit Kohlen bleibt die oberste Arbeitstür offen. Man beschickt dann die fünf Platten *cdefg* mit Feinkies durch die Arbeitstüren *hik*, worauf der Pyrit sofort Feuer fängt. Die nötige Luft wird durch den Kanal *l* eingeführt und beliebig reguliert. Die Gase ziehen in der durch die Pfeile angedeuteten Schlangenlinie über alle Platten hin, entweichen durch den Fuchs *m* in die Flugstaubkammer *n* und gehen durch *o* nach der Bleikammer, eventuell nach einer anderen Flugstaubkammer. Die Kammer *n* ist mit einer Gußplatte *p* abgedeckt und auf dieser Decke stehen Bleipfannen *rr*, in denen sämtliche Kammersäure von 52 bis 60° B. abgedampft werden kann. Die Säure der Pfannen kommuniziert wie gewöhnlich durch Heber, oder auch durch einfache Überläufe. Jede der 2,40 m langen und 1,50 m breiten Etagen besteht aus acht Platten, in zwei Reihen von je vier; die Platten ruhen seitlich in den Seitenmauern des Ofens, in der Mitte auf Trägern von feuerfestem Ton *ss*, deren Form durch Fig. 93 (a. S. 291) noch mehr anschaulich gemacht werden wird. Sie sind nicht in gleichen Abständen voneinander, wie man es auch auf der Zeichnung sieht; die oberen Etagen, auf denen sich mehr Gas entwickelt, sind etwas höher als die unteren, welche zugleich die strahlende Wärme der Tonplatten um so nötiger haben. Am geeignetsten für die oberen Etagen ist ein lichter Abstand zwischen den Platten von 11 cm. Um eine größere Menge von Erz abrösten zu können, kann man sich nun freilich nicht damit begnügen, wie bei dem Olivier-Perretschen Ofen, die Masse ruhig liegen zu lassen; da hier die äußere Erhitzung durch die Gase des Stückkiesofens fehlt, so würde die Verbrennung zu unvollständig sein und die Hitze bald so sehr sinken, daß die Verbrennung ganz aufhören würde.

Fig. 91.

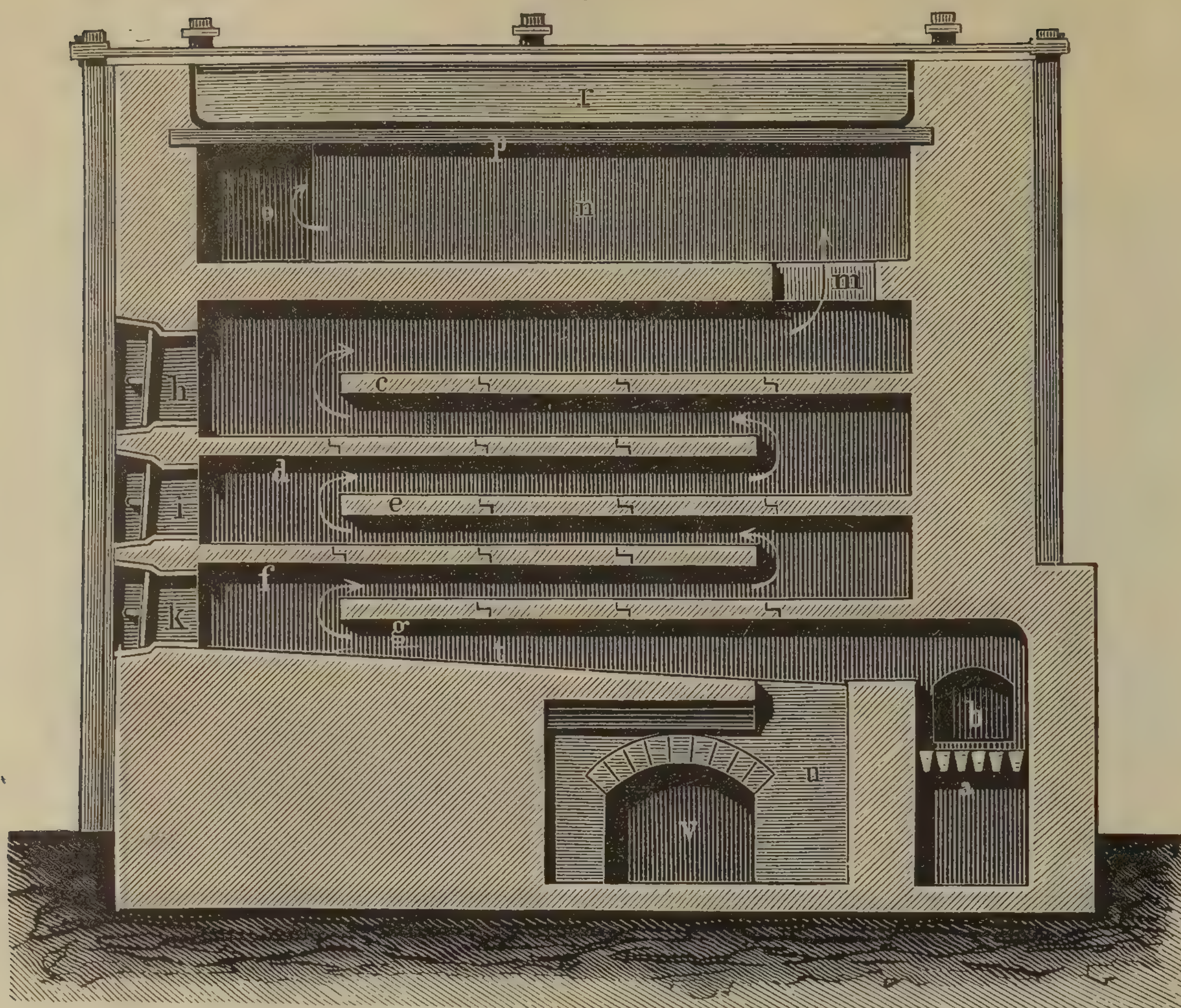
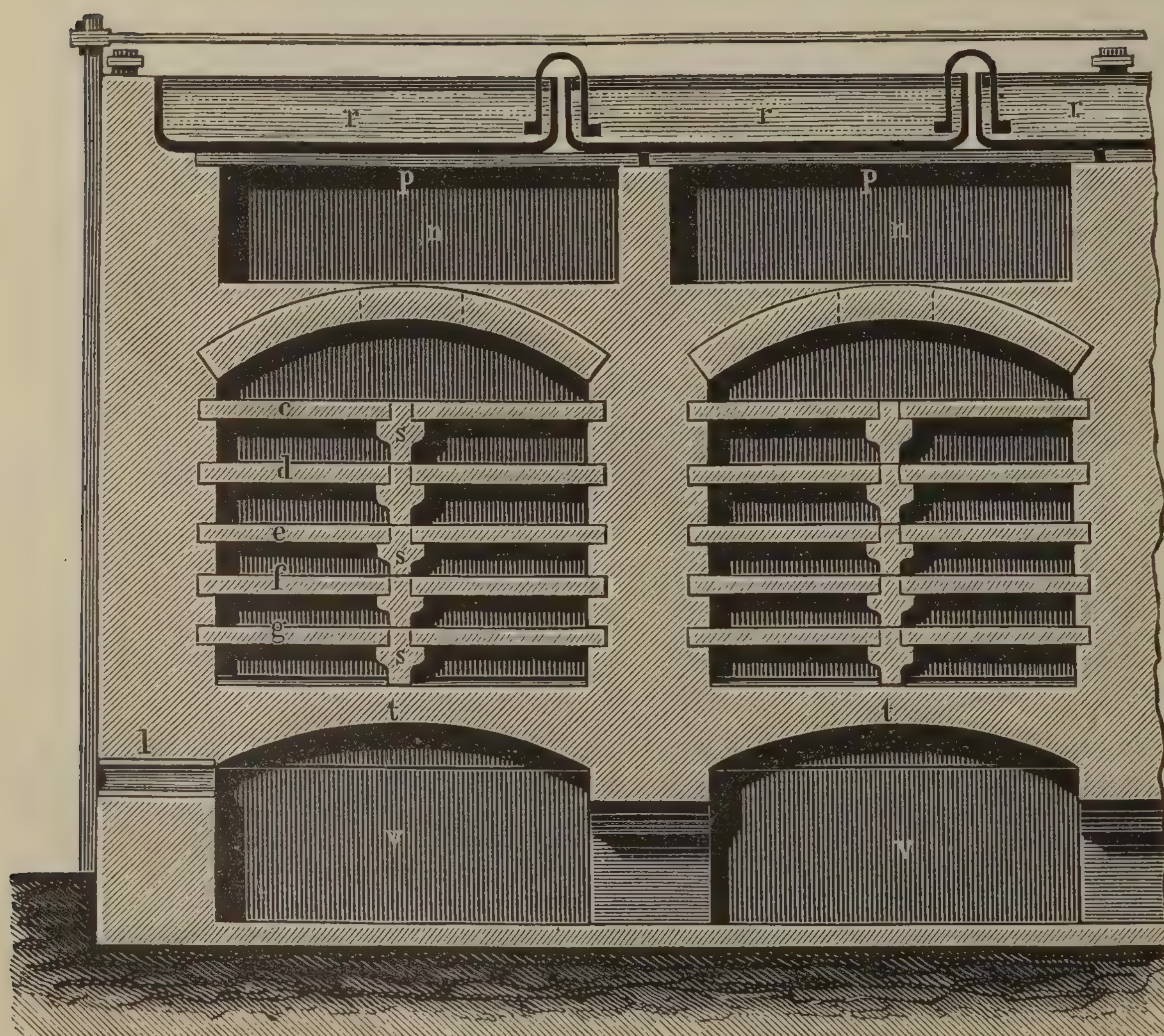
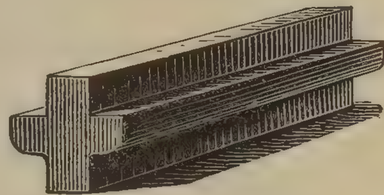


Fig. 92.



Man muß also die Masse in Bewegung setzen, was auf folgende Weise geschieht. Alle vier Stunden wird durch die Tür *k* der Inhalt der untersten Platte *g* auf das Gewölbe *t*, welches oben abgeebnet ist, aber nach hinten sich absenkt, ausgezogen, nachdem vorher das darauf liegende, nun ganz abgeröstete Erz durch dieselbe Tür *k* und den Fuchs *u* in den Keller *v* geschoben worden ist. Dann stößt man durch die Tür *i* den Inhalt von *f* nach der Platte *g* hinunter und ebnet ihn daselbst wieder. Ebenso verfährt man allmählich mit den höheren Platten, bis man oben die Platte *c* ganz leer bekommt, die nun mit frischem Erz beschickt wird. Wenn vier Öfen zusammengebaut sind, so kommt je einer davon alle Stunde daran. Der Inhalt des Kellers *u* wird durch die Tür *v* alle Tage einmal ausgeräumt. Die Bewegung des Erzes beim jedesmaligen Befördern von einer Etage zur anderen bewirkt seine gründliche Verbrennung und befördert zugleich dadurch die Ofentemperatur. In vier Öfen obiger Dimensionen werden täglich 3000 kg Pyritklein abgeröstet; man rechnet 32 bis 35 kg Kies auf jedes Quadratmeter der Platten.

Fig. 93.



Der Malétrasche Plattenofen hat vielfache Abänderungen erfahren, von denen nur folgende erwähnt sein mögen.

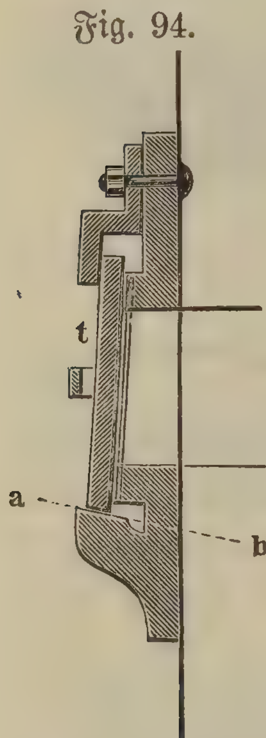
Zuweilen konstruiert man die Etagen in Form eines sehr flachen Gewölbes, der größeren Stabilität halber; jedenfalls kann man der Unterseite, namentlich bei breiteren Platten, eine gewölbte Form geben. Manche Fabrikanten ziehen es vor, die Öfen so zu bauen, daß die Tonplatten, welche die Etagen bilden, nicht in das Seitenmauerwerk eingeschlossen sind, weil man sie dann leichter erneuern kann. Neuerdings hat man die Platten stärker gemacht, um die sonst angewendeten Mittelträger (Fig. 93) entbehren zu können, welche beim Arbeiten im Ofen sehr im Wege sind. Solche einfachen Platten macht man im Lichten 1 bis 1,1 m breit.

Die von Schaffner zu Außig konstruierten Plattenöfen, von welchen ich durch die Güte des Erbauers in den Figuren 72 bis 76 S. 234 der 2. Aufl. d. W. vollständige Konstruktionszeichnungen zu geben imstande war, sind in einigen Einzelheiten von den ursprünglichen Malétraschen verschieden, und gehörten jedenfalls zu den besten ihrer Art. Es sind bei diesen sieben Platten vorhanden, von denen jede durch eine eigene Tür bedient wird, und zwar drei von der einen und vier von der anderen Seite. An der ersten Seite befindet sich auch die Aschenfalltür von etwa $1/2$ m im Quadrat zum Ausziehen der Abbrände, welches demnach in gewöhnlicher Weise, nicht durch den etwas schwer zugänglichen „Keller" von Malétra geschieht. Die Türen gleiten sämtlich mit ihren abgehobelten Rändern auf gleichfalls abgehobelten, an die Frontplatten angegossenen Leisten; eine weitere Dichtung oder Verschmierung ist durchaus nicht nötig. An die Frontplatten ist eine Anzahl von eisernen Kniestücken angebolzt, welche zwischen ihrem gekröpften Teile und den abgehobelten Leisten hinreichenden Raum frei lassen, daß die Türen darin hin- und hergleiten können, und es sind so viel dieser Teile vorhanden, daß die Türen immer von je dreien derselben gehalten sind (Fig. 94 a. f. S.).

Diese Art der Arbeit ist augenscheinlich viel billiger, als wenn alles in einem Stücke gegossen wäre, weil das Hobeln dabei sehr einfach ist, und auch viel billiger, als die oben S. 256 abgebildete, in England gebräuchliche Einrichtung, ohne darum weniger zweckentsprechend und solid als die letztere zu sein. Besondere Luftöffnungen sind nicht vorhanden, da trotz der abgehobelten Dichtungsflächen Luft genug zum Betriebe des Ofens eindringt; die Regulierung muß eben hier ganz durch den Schornsteinschieber geschehen.

Die einzelnen Etagen werden durch Platten aus bester Schamottemasse gebildet, welche ohne Mittelstützen quer über die ganze Breite des Ofens hinlaufen; sie sind 1,5 m lang (= der Breite des Ofens zuzüglich der Auflage an beiden Enden) und je 0,5 m breit; ihre untere Seite ist gewölbeartig gestaltet, in der Mitte sind sie etwa 90 mm, an den Enden etwa 130 mm stark.

Fig. 94.



Die Decke der ganzen Ofenreihe wird durch einen Flugstaubkanal gebildet, welcher sich hinter den Öfen noch in eine größere Kammer fortsetzt, aus der das Gas während des Anheizens durch einen unterirdischen Kanal zum Schornstein, während der Arbeit selbst aber durch ein eisernes Rohr zum Gloverturm geleitet wird. Durch den Flugstaubkanal hindurch geht für jeden Ofen ein Fülltrichter für den Feinkies; das Trichterrohr ist durch einen kleinen gußeisernen Konus (mit der Basis nach unten) verschlossen, welcher sich oben in eine aus dem Trichter herausragende Stange fortsetzt; diese ist fest mit einem wagerechten zweiarmigen Hebel verbunden, dessen Drehpunkt außerhalb des Rumpfes liegt, und dessen äußerer Arm mit einem Gegengewichte versehen ist. Dies gestattet, den mit Erzklein gefüllten Trichter leicht und augenblicklich durch Niederdrücken des äußeren Hebelarmes zu entleeren; die neu aufgeschüttete Beschickung bewirkt nach dem Niedergehen des Ventilkonus wieder einen gasdichten Verschluß. Am Ende des ganzen Systems befindet sich die oben erwähnte Staubkammer, an welche sich der Gloverturm unmittelbar anschließt. In diesem Ofen werden Staub und Graupen zugleich gebrannt, und bis auf 1 Proz. Schwefel abgeröstet; man erspart es sich also hier, das Erzklein fein zu mahlen, was in manchen anderen Fabriken noch geschieht.

Der Außiger oder Schaffnersche Feinkiesofen ist an vielen Orten nach den in den früheren Auflagen dieses Werkes gegebenen Pläne mit vollem Erfolge errichtet worden. Natürlich hat man ihn aber auch vielfach wiederum in Einzelheiten abgeändert, wie z. B. die von Falding in Mineral Industry 7, 668 gegebenen Pläne zeigen. Die meisten Praktiker sind heute der Ansicht, daß die von beiden Seiten beschickten Öfen zu viel falsche Luft eintreten lassen und man zieht es daher vor, zwei Öfen mit den Rückseiten aneinander stoßen zu lassen. Ich kann durch die Güte des Herrn H. H. Niedenführ einen Etagenofen des neuesten Typus in den Figuren 95 bis 97 geben, die ohne weitere Erklärungen verständlich sind und weitere Abbildungen entbehrlich machen.

Zu Seite 292.

Fig. 95.

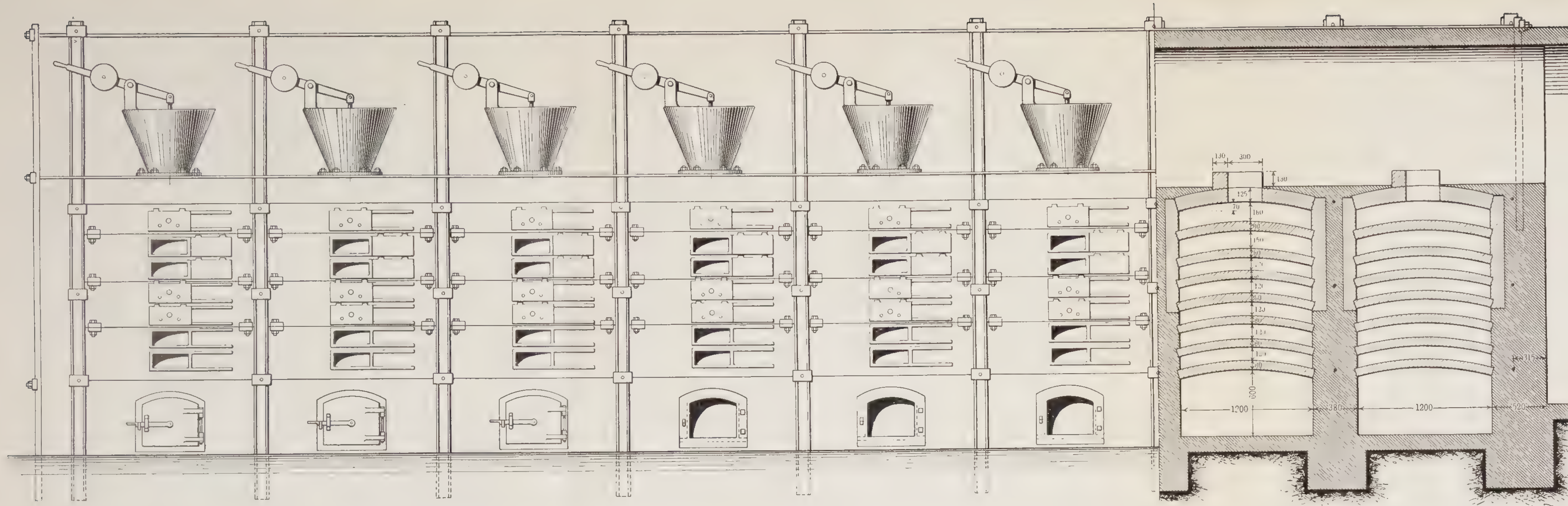


Fig. 97.

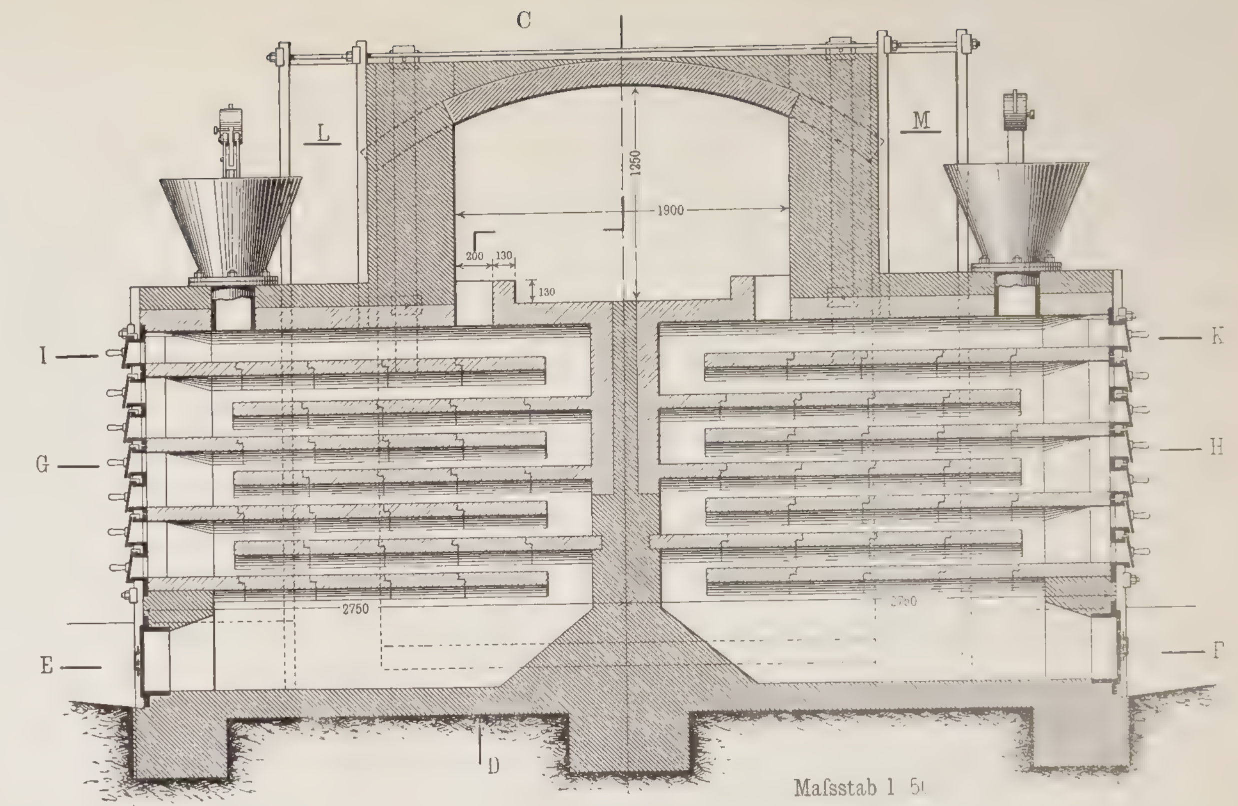
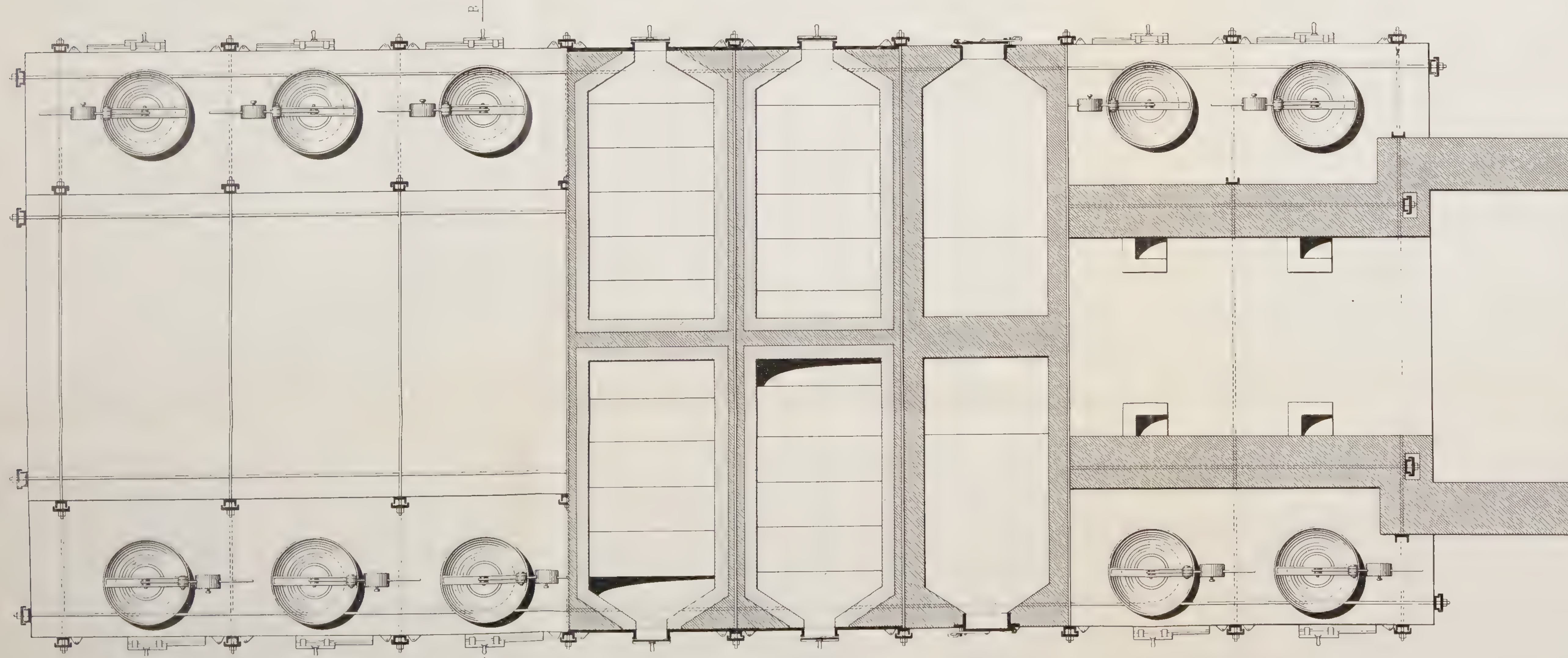


Fig. 96.



Nach Mitteilungen von F. Benker (1902) baut dieser die Malétra-Öfen noch immer nach altem System (S. 289), mit den Arbeitstüren immer auf einer Linie. Auf der Decke befindet sich ein großer Sammelkanal und Staubkammer von etwa 1,50 m Höhe. Schließlich folgt eine große Staubkammer von derselben Breite und Höhe wie der Ofen, und 6 bis 10 m lang, je nach der Art der Kiese. Jede Abteilung erhält in 24 Stunden 12 Beschickungen, zusammen 1000 bis 1200 kg 50 proz. Kies, aber bis 1600 kg kupferhaltige Kiese mit nur 24 bis 28 Proz. Schwefel, wie sie z. B. in Toskana vorkommen, mit 3 Proz. Cu und 26 Proz. S; nach dem Rösten ist 90 Proz. des Kupfers in Wasser und 95 Proz. in dünner Schwefelsäure löslich. Für je zwei Abteilungen dient ein Mann. Das Ausbreiten des Kieses auf den Platten geschieht mittels eines Krähls in der Art, daß die Oberfläche wellenförmig wird und es keine entblößten Stellen gibt. Bei solchen armen Kiesen erhielt Benker doch Gase von durchschnittlich 7,7 Proz. SO_2, die pro Kubikmeter Kammerraum in 24 Stunden 6,2 kg Schwefelsäure von 50° B., mit einem Verbrauche von 0,7 kg Salpetersäure von 36° B. pro 100 50gräd. Schwefelsäure, lieferten.

Einer der hauptsächlichsten Vorzüge des Etagenofens ist der, daß das Erz darin weit besser als sonst ausgebrannt wird, nicht nur im Vergleich mit anderen Formen von Feinkiesöfen, sondern selbst mit den besten Stückkiesöfen. Selbst ohne das Erzklein fein zu mahlen, kann man den Schwefel in den Abbränden sehr leicht auf 1,5 Proz. herunterbringen. An vielen Orten, z. B. in Ütikon, kommt der Durchschnittsgehalt der Abbrände nie über 1 Proz., und bleibt oft darunter. In der Fabrik von Malétra selbst kommt man auf 0,6 bis 0,8 Proz., jedoch nur dadurch, daß man den Feinkies zu einem gleichförmigen Pulver mahlt. Auch die durch die Öfen gehende Erzmenge ist von Einfluß auf diesen Punkt. Sorel gibt an, daß man in einer Ofenbatterie, wenn man 34 bis 35 kg Erz pro Quadratmeter in 24 Stunden durchsetzte, regelmäßig auf 0,75 Proz. Schwefel hinab kam; bei 36 kg stieg der Schwefelgehalt auf 1 Proz., bei 32 kg sank er auf 0,42 Proz. Jurisch (Schwefelsäurefabrikation S. 80) gibt die Durchsatzmenge = 25,6 bis 35,8 kg, durchschnittlich 30 kg pro Quadratmeter Platten an. Stolzenwald (Chem.-Ztg. 1901, S. 22) konnte von ungarischem 47 proz. Kies nicht über 24 kg pro Quadratmeter brennen, um auf 1,7 Proz. S in den Abbränden zu kommen. Ich habe in Deutschland Etagenöfen gesehen, welche „Graupen“ von spanischem Erz bis auf 2,8 Proz. S, und sogar „Stücke“ von westfälischem Erz auf 3,5 Proz. S brannten. Natürlich kann man solche Ergebnisse nur bei reinen, von Zink, Blei u. s. w. freien Erzen erwarten. Daher werden die Abbrände von Plattenöfen gern für Hochöfen und andere metallurgische Zwecke angekauft.

Der Malétra-Ofen eignet sich am besten für reiche Erze. Bei 50 prozentigem Erz bekommt man gute Resultate, wenn man auf das Quadratmeter in 24 Stunden 32 bis 37 kg Erz verbrennt. Die unterste Grenze ist 28 kg, aber dies darf nur ausnahmsweise geschehen, weil die Öfen sonst kalt werden. Für arme Erze unter 38 Proz. Schwefelgehalt ist der Plattenofen nicht gut brauchbar.

In einem Ofen mit sechs Platten sollte kaum eine violette Flamme sichtbar sein, wenn man die Beschickung von der obersten auf die zweite Platte hinunter krückt. Die zweite Platte ist hellrotglühend, die dritte etwas weniger, und so fort; der hintere Teil der fünften sollte nur bei Nacht sichtbar sein, durch das von der vierten Platte ausgestrahlte Licht, und die sechste sollte ganz schwarz erscheinen. Krutwig und Dumoncourt (Chem.-Ztg. Rep. 1898, S. 242) fanden auf der obersten Platte eine Temperatur von 680°, auf der zweiten 750°, auf der dritten 720°, auf der vierten 650°.

Sorel fand auf den verschiedenen Platten folgenden Schwefelgehalt:

Im frischen Erze	50 Proz.
Auf der ersten Platte	32 „
„ „ zweiten „	17 „
„ „ dritten „	7 „
„ „ vierten „	5 „
„ „ fünften „	2 „
„ „ sechsten „	0,75 „

Er fand regelmäßig die eine Hälfte des Schwefels in den Abbränden in Gestalt von Monosulfuret, die andere in der von Ferrisulfat.

Eine Reihe von Gasanalysen aus den verschiedenen Etagen eines Malétraofens gibt F. Fischer (vergl. weiter unten).

Crowder (J. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 298) fand bei Öfen mit sieben Platten, welche alle acht Stunden beschickt werden, so daß jede Beschickung 7 × 8 = 56 Stunden im Ofen zubringt, in zwei Reihen (a. und b.) von je 23 und 26 Versuchen folgende Mittelgehalte des Erzes an Schwefel in Prozent:

Frisches Erz . . .	50,00	50,00	Proz. S
Oberste Platte . . .	32,27	32,81	„ „
Zweite „ . . .	21,41	17,55	„ „
Dritte „ . . .	12,77	11,09	„ „
Vierte „ . . .	6,39	5,05	„ „
Fünfte „ . . .	4,08	3,42	„ „
Sechste „ . . .	2,35	2,56	„ „
Siebente „ . . .	2,27	1,96	„ „

Wenn der Zug zu stark ist, so kühlen sich die unteren Platten zu sehr ab, und die oberen werden heißer. Dies kann den Anschein verursachen, als ob der Prozeß sehr gut ginge; aber es kommt bald anders heraus. Wenn im Gegenteil zu wenig Zug ist, so wird die unterste Platte leuchtend und der Schwefelgehalt der Abbrände steigt rasch. In beiden Fällen findet auf der zweiten Platte eine Sinterung, und infolge davon schlechte Abröstung statt. Man kann dem abhelfen, indem man an der Tür der zweiten Platte etwas Luft einläßt, oder auch, indem man mit der Beschickung etwas Abbrand mischt. Die Zulassung von Luft auf die Zwischenplatten ist auch dazu dienlich, etwa zurückgebliebene Öfen vorwärts zu bringen, und den etwa von der ersten Platte sublimierenden Schwefel zu verbrennen, was bei heiß gehenden Öfen oder auch bei feuchtem

Schwefelwasserstoff ausgebendem Pyrit notwendig werden kann; aber dieses Hilfsmittel, welches bei richtigem Gebrauche sehr nützlich ist, muß immer mit Vorsicht angewendet werden, damit die Bodenplatten nicht durch Mangel an Luft zu kalt werden.

Bei normalen Arbeitsbedingungen wird alle zur Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure erforderliche Luft auf der untersten Platte eingeführt, und diese große Luftmenge kann die Temperatur der beinahe ausgebrannten Masse so weit erniedrigen, daß das Ferrisulfat nicht mehr zersetzt wird. Man versuchte bei Malétra zuerst dies dadurch zu vermeiden, daß man das Röstgas unter die Bodenplatte zurückführte, wodurch man diese heizte und den darunter befindlichen Raum noch als Staubkammer ausnutzte; aber dies ging nicht an und wurde sehr bald wieder aufgegeben. Man hat sogar versucht, die Hitze der Röstgase zur Vorwärmung der Verbrennungsluft auszunutzen. Aber dies muß augenscheinlich sehr störend für den Zug sein, und wird sich auf die Länge kaum bewähren. Man könnte denselben Vorteil mit größerer Leichtigkeit erreichen, wenn man am Boden nur die unbedingt zur Beendigung des Röstens erforderliche Luft zuließe, und die übrige Luft durch einen Regulierungsschieber in der obersten Arbeitstür einführte. In diesem Falle wird die Bodenplatte im Finstern deutlich glühend erscheinen. Man kann dieses Verfahren jedoch nur bei sehr gutem Zuge durchführen, z. B. wenn man das Gas vor dem Eintritt in die Kammer bedeutend ansteigen und es auf keinem Teile seines Weges hinabsteigen läßt. Die Ofenwände müßten in diesem Falle ziemlich dick gemacht werden, um Wärmeverlust im unteren Teile des Ofens zu vermeiden; andererseits müßte man eine Überhitzung der obersten Platte dadurch verhüten, daß man den Gaskanal recht hoch macht und die Ableitung der Wärme von dort durch Aufsetzen von Säureverdampfpfannen u. dergl. befördert.

Plattenöfen sind leichter als Stückkiesöfen zu führen, brauchen aber etwas mehr Arbeit. Man nimmt gewöhnlich an, daß ein Mann täglich 1000 kg Kies beschicken, brennen und ausziehen kann; das Maximum ist 1250 kg. Am besten gibt man jedem Manne fünf Öfen, so daß jeder Ofen alle fünf Stunden an die Reihe kommt. Sauenbildung kommt hier kaum je vor. Die Arbeitstüren dürfen nie länger als unbedingt nötig offen gelassen werden; wird dies beobachtet, so ist das Ausbringen an Säure und der Salpeterverbrauch bei Plattenöfen gerade so gut wie bei den besten Stückkiesöfen. Wenigstens ist mir dies in allen von mir besuchten Fabriken versichert worden.

Wenn ein Ofen frisch in Betrieb gesetzt werden soll, so muß er natürlich wie gewöhnlich gut ausgetrocknet werden. Die Verbindung mit den Kammern wird verschlossen, und auf den Platten ein Kohlenfeuer angemacht, wobei man mit der untersten beginnt und nötigenfalls einen provisorischen Kamin aufsetzt. Nach vier bis fünf Tagen, wenn der Ofen mäßig rot glüht (es ist nicht nur unnötig, sondern geradezu schädlich, bis auf helle Rotglut zu gehen), wird das noch übrige Feuer ausgezogen, Pyrit auf die drei obersten Platten beschickt und die Verbindung mit den Kammern geöffnet, worauf der Prozeß, wie oben beschrieben, weiter geht.

Im Laufe der letzten 10 Jahre sind die Plattenöfen auch in verschiedenen

englischen Fabriken, überall mit vollem Erfolge, eingeführt worden, in großartigster Art in den Newcastle Chemical Works, wo 129 Außiger Öfen der S. 292 beschriebenen Art errichtet worden sind, welche wöchentlich 600 bis 650 Tons spanischen Pyrit verbrennen. Jeder Ofen empfängt alle acht Stunden eine Beschickung von 225 bis 237 kg Feinkies.

Die gegen den Malétra-Ofen in seiner Anwendung für Sulfitstofffabriken von Harpf erhobenen Bedenken sind von mir in Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 65 und 157 widerlegt worden.

Andere Formen von Etagenöfen.

Der Ofen von Finch, W., J. und S. Willoughby (Engl. Pat. Nr. 2913, 1883) unterscheidet sich von einem Malétra-Ofen nur dadurch, daß die Platten nicht horizontal, sondern abwechselnd nach verschiedenen Seiten geneigt sind.

Mactear (Engl. Pat. Nr. 3701, 1878) beschreibt einen ein wenig abgeänderten Malétra-Ofen.

Hasenclever und Helbig haben einen Ofen projektiert, der gewissermaßen zwischen Gerstenhöfers und Malétras in der Mitte steht. Dieser Ofen, dessen Zeichnung und Beschreibung in der 1. Aufl. d. W. **1**, 196 bis 198 zu finden ist, ist nie praktisch ausgeführt worden.

Bramwell (Deutsch. Pat. Nr. 22 758) beschreibt einen komplizierten Pyritofen, in dem, entgegengesetzt den gewöhnlichen Feinkiesöfen, die frische Luft mit dem rohen Erz zusammentrifft und die Röstgase nach und nach über teilweise abgeröstetes Erz und zuletzt über die fast erschöpften Abbrände geführt werden. Dies wird dadurch durchgeführt, daß fünf Röstherde in einer Reihe gebaut werden, von denen jeder einen mit einem Hauptkanal kommunizierenden Gasabzugskanal besitzt, welcher mittels einer Drosselklappe auf- oder zugestellt werden kann, so daß man den Gasstrom nach Belieben leiten kann. Der letzte Ofen kommuniziert mit dem ersten durch einen unterirdischen Kanal, so daß man einen regelmäßigen Rundgang, wie bei Sodaauslaugungsgefäßen, einrichten kann.

Mechanische Feinkiesöfen.

Die Notwendigkeit, bei Malétraschen und ähnlichen Öfen die Türen häufig zu öffnen, verursacht viel Arbeit und stets auch Einströmen von falscher Luft. Diese Übelstände sind in dem mechanischen Röstofen von Gebrüder Macdougall aus Liverpool vermieden worden, leider mit Einführung anderweitiger Schattenseiten, welche zu einem Aufgeben dieser Öfen geführt haben. Aber da sie den Anstoß zu allen späteren Erfindungen in diesem Gebiete gegeben haben, so möge ihre Beschreibung dennoch hier gegeben werden. Der in Fig. 98 bis 100 gezeichnete Ofen besteht aus einem gußeisernen Cylinder, 1,85 m im Durchmesser und 3,50 m hoch, aus sieben einzelnen

Fig. 98.

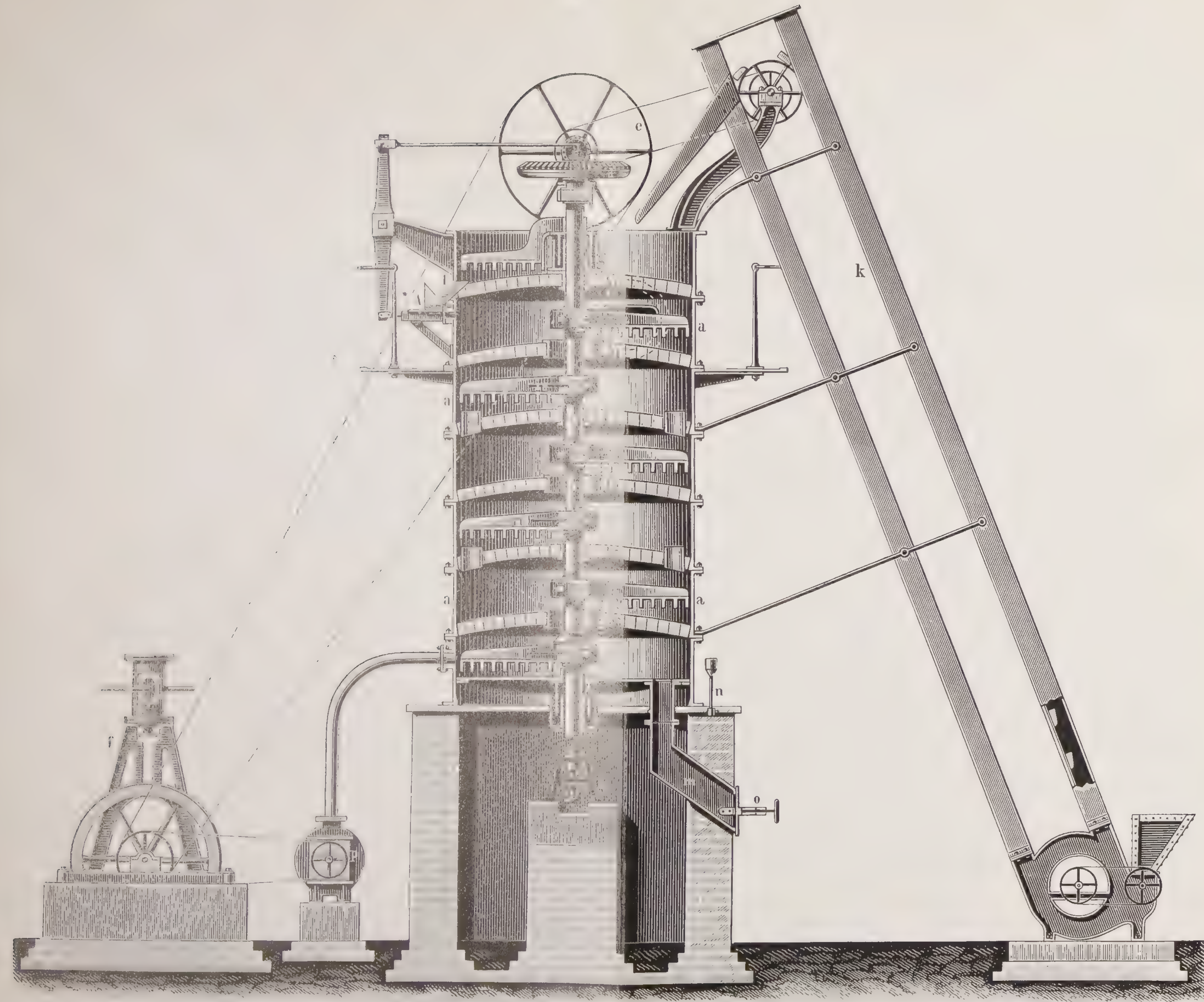


Fig. 99.

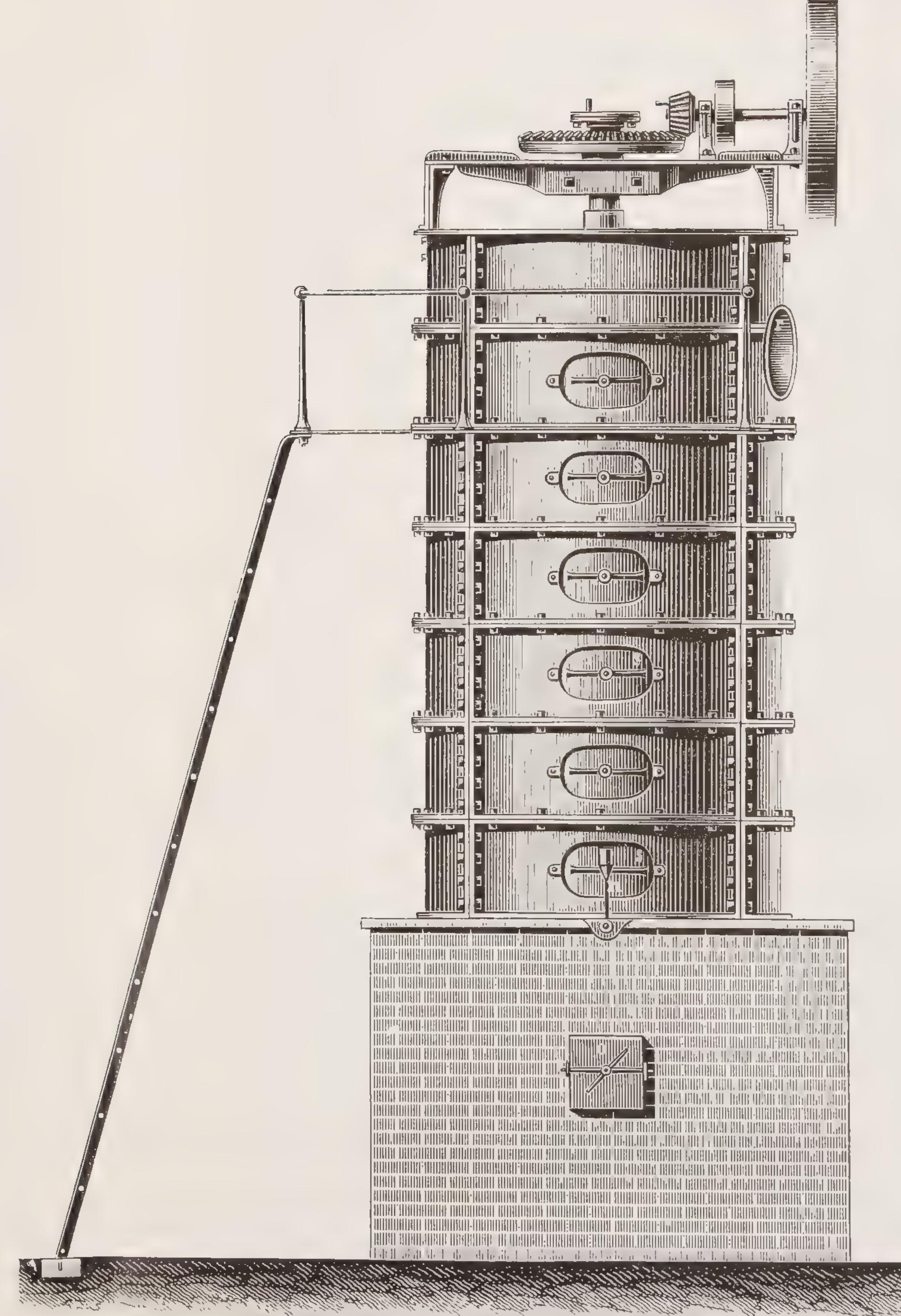
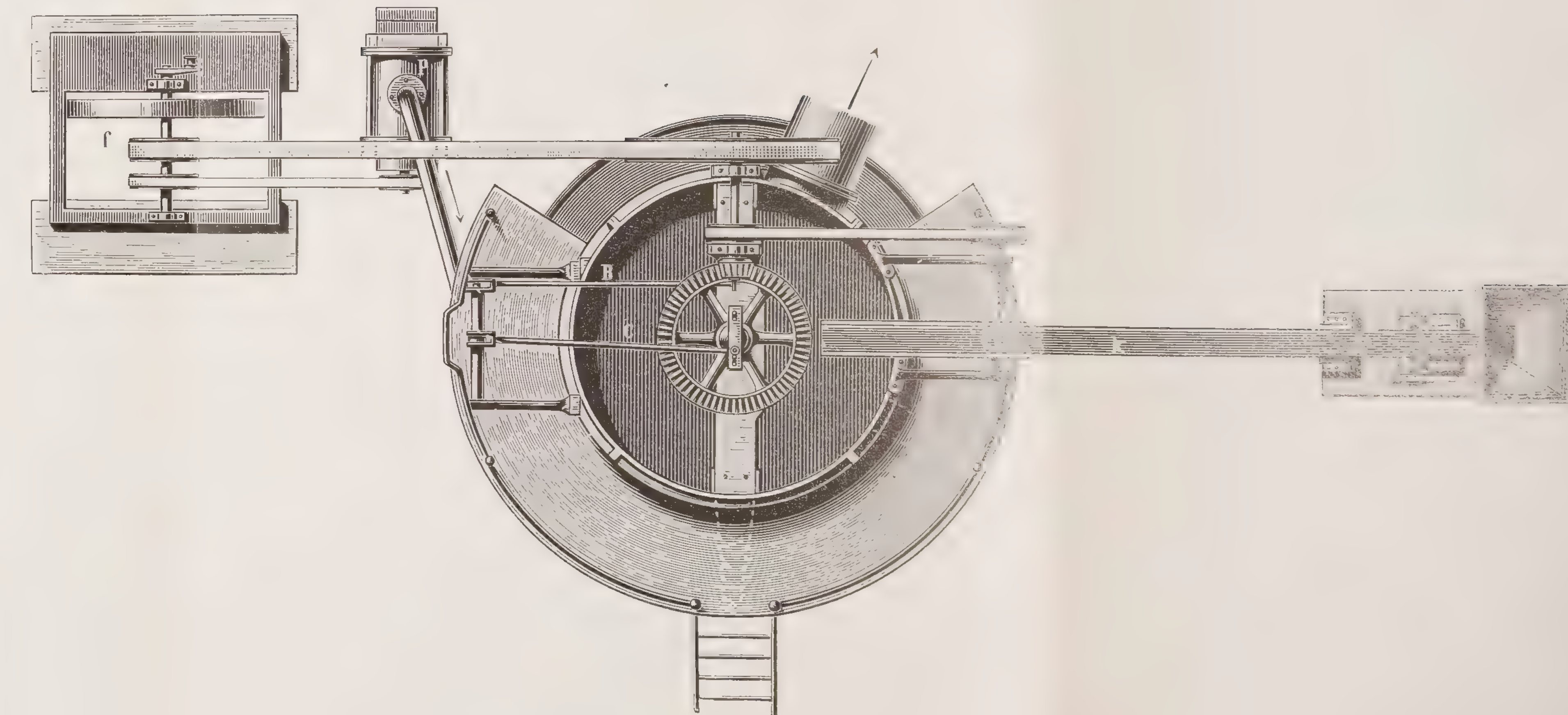


Fig. 100.



Ringen *aa* zusammengeschraubt und mit Boden versehen, aber oben offen. Die einzelnen Ringe sind so gegossen, daß ihr unterer innerer Rand als Widerlager für flache Gewölbe b_1 bis b_6 dienen kann, welche den Innenraum des Cylinders in sieben vertikal übereinander liegende Kammern teilen, deren oberste oben offen ist. Die Gewölbe, sowie auch der gußeiserne Boden des Cylinders sind sämtlich in der Mitte durchbrochen und gestatten den Durchgang einer stehenden gußeisernen Welle *c*, 0,15 m dick, welche durch das Stirnrad *d*, die mit Trieb versehene Riemscheibe *e* und die als Motor dienende Dampfmaschine *f* in Umdrehung versetzt wird. An der Welle sind oben und unten die Doppelbecher *g* und g_1 angebracht, in welche die am obersten Gewölbe und am Cylinderboden befestigten Ringe *h* und h_1 eingreifen; die letzteren sind fest, während die Becher $g g_1$ sich mit der Welle drehen, und ein Flüssigkeitsverschluß (Wasser dürfte dabei zu schnell verdampfen; vermutlich könnte man recht gut statt einer Flüssigkeit Sand anwenden) macht die Ein- und Austrittsstelle der Welle somit leicht gasdicht. Man bemerkt ferner die an der Welle fest angebrachten, mit abwärts gestellten Zähnen versehenen gußeisernen Arme i_1, i_2 u. s. w. bis i_7. Die Zähne derselben sind abwechselnd in umgekehrter Richtung gestellt, so daß der Arm i_1 den Erzstaub vom Zentrum nach der Peripherie, i_2 denselben von der Peripherie nach dem Zentrum schiebt, i_3 wieder wie i_1, i_4 wie i_2 und so fort wirkt. Dem entsprechend enthalten die Gewölbe abwechselnde Durchbrechungen, b_1, b_3 und b_5 am Rande, b_2, b_4 und b_6 in der Mitte; bei den letzteren ist aber eine große, 0,372 m im Durchmesser haltende, mit einer eisernen Röhre ausgefütterte Zentralöffnung, welche um den Wellbaum herum dem Staub und Gas freien Spielraum gibt, während in den anderen Böden die Welle von einem Eisenrohre so dicht umgeben ist, daß fast gar kein Staub und noch weniger Gas durchpassieren kann. Das Erzklein (welches übrigens nur durch ein Sieb von je einer Öffnung auf 25 mm zu passieren braucht, also Stücke von Nußgröße enthalten darf) wird durch den Elevator *k*, der ebenfalls von der Maschine *f* bedient wird, nach oben gehoben, und entleert sich auf den obersten Boden b_1, wo ihn der Arm i_1 umherführt und allmählich der Peripherie zuleitet; dabei wird das Erz durch die Hitze der Gase vollständig getrocknet. Von der obersten offenen Kammer wird nun das am Rande bei *l* herunterfallende Erz durch den Kolben bei *A* kontinuierlich in die erste geschlossene Kammer eingestoßen; der Kolben *A* kann entweder durch die Stange *B* oder *C* in hin- und hergehende Bewegung versetzt werden, und man kann ihn beliebig schneller oder langsamer gehen lassen, wodurch die Speisung mit Erz vollkommen genau reguliert werden. Der Arm i_2 schafft nun das Erz nach dem Zentrum von b_2, wo es hinabfällt, von i_3 nach der Peripherie von b_3 gebracht wird, dort wieder hinabfällt und so fort, in ganz allmählicher Bewegung, und fortwährend durch die Zähne der Arme umgewendet, bis es endlich am Boden ankommt und durch das Rohr *m* entleert wird. Die zwei Schieber *n* und *o* bewirken, daß man den Inhalt von *m* ohne Gasverlust oder Eindringen von Luft nach außen schaffen kann. Da der Ofen während der Operation in voller Glut ist, und zwar oben am heißesten, so entzündet sich das Erz, sowie es in der ersten geschlossenen Kammer auf dem Boden b_2 ankommt, und wird auf

seinem allmählichen schraubenförmigen Wege nach unten vollständig abgeröstet. Die nötige Luft wird durch die Luftpumpe *p* kontinuierlich und in genau nötiger Quantität zugeführt, und die Röstgase entweichen durch das Rohr *r* nach den Kammern.

Die hier gezeichneten Dimensionen reichen für die Verbrennung von 3500 kg Erzklein pro 24 Stunden aus; mit acht Kammern statt der sechs (geschlossenen) kann man 5000 kg abrösten. Auch für Gasreinigungsmasse eignet sich der Apparat vorzüglich, aber dann nur mit vier Kammern. Der Kohlenverbrauch bei dem gezeichneten Apparate belief sich (1876) in einer nordenglischen, dem Verfasser bekannten Fabrik auf 4000 kg wöchentlich, sämtlich zum Betreiben der Maschinerie; eine zweipferdige Maschine und ein 37 mm weites Dampfrohr soll für den größten Ofen ausreichen. Der Arbeitslohn war 85 Mark per Woche, was eigentlich ziemlich hoch erscheint, da der Ofen ja ganz automatisch arbeitet; aber es war damals nur ein Ofen im Gange, ein zweiter in der Aufstellung begriffen und ein dritter bestellt, und die Eigentümer erwarteten, mit demselben Arbeiterpersonale sämtliche drei Öfen bedienen zu können. Jedenfalls ist man dabei von der Geschicklichkeit der sonst verwendeten Ofenarbeiter unabhängig, welche meist erst durch jahrelange Übung erworben werden kann.

Zum ersten Ingangsetzen wird die Maschinerie angelassen und der kalte Ofen allmählich gefüllt, wobei man, wie auch später, die Dicke der Schichten auf den Böden ganz genau in der Hand hat. Wenn das Erz unten angekommen ist, stellt man die Maschine still und läßt die Flamme eines temporär an das unterste Mannloch angebauten Kohlenherdes in den Cylinder treten, bis das Erz auf dem Boden und dem Gewölbe b_2 entzündet ist. Dann setzt man die Maschine in Gang, nimmt den Feuerherd weg, schließt das Mannloch und hat weiter nichts mehr zu tun, als zu sehen, daß das Erz richtig abgeröstet unten ankommt. Sollte dies nicht der Fall sein, so ändert man den Gang des Speisekolbens *A*, der Luftpumpe oder der Rührwelle, bis alles in Ordnung ist. Man kann ohne Schwierigkeit bis auf 1 Proz. Schwefel in den Abbränden kommen; bei forzierter Arbeit jedoch nur auf 3 bis 4 Proz.

Einen Vorwurf wird man dem Macdougallschen Ofen an erster Stelle zu machen geneigt sein, nämlich daß die Maschinerie im Innern desselben sich nach kurzer Zeit abnutzen müsse. Um diesem Vorwurfe möglichst zu begegnen, sind alle Teile der Maschinerie aus dickem Gußeisen gemacht, und wenn sich einer der Arme abnutzt, so kann man ihn durch die Mannlöcher *s s* erneuern, ohne den Ofen abkühlen zu müssen. Daß im übrigen dieser Apparat sehr große Vorzüge vor den von Hand betriebenen Verbrennungsapparaten hat, ist ganz klar. Die Umwendung der Erzteilchen ist eine ganz vollkommene, ohne daß dabei, wie in allen übrigen Fällen, durch Handarbeit bei offenen Türen gearbeitet würde. Ja nicht einmal beim Beschicken oder Ausleeren kommt falsche Luft in den Ofen, und man kann durch die Luftpumpe in völlig regelmäßiger Weise immer genau so viel Luft einlassen, als man braucht. (In der Praxis zeigte sich dies übrigens doch ziemlich schwierig.) Man arbeitet in der Tat hier unter so günstigen Bedingungen, wie sie kein einziger früherer Kiesröstungsapparat,

sei es für Stücke oder Schliech, darbietet, und man darf annehmen, daß der Salpeterverbrauch auf ein Minimum, das Ausbringen von Schwefelsäure auf das Maximum dabei hätte kommen müssen. Einen Übelstand hat aber der Macdougallsche Ofen, und einen so großen, daß er in der oben erwähnten Fabrik wieder aufgegeben worden ist. Die Menge des Flugstaubes ist nämlich bei ihm so außerordentlich groß, daß man ihn gar nicht bewältigen konnte, und die Kammerarbeit wesentlich gestört wurde; an Anwendung des Gloverturmes konnte gar nicht gedacht werden. Nach den mir vorliegenden Notizen scheint man freilich an die Anlegung wirklich zweckmäßiger Flugstaubkammern gar nicht gegangen zu sein, weil die Erfinder sowohl als die Fabrikanten früher solche nie gebraucht hatten und wenig von ihnen wissen mochten; auch wirkte die Luftpumpe zu gewalttätig und riß den Staub durch lange Kanäle mit fort [1]). Es ist sehr schade, daß man dieser einen Schwierigkeit nicht nachhaltiger zu begegnen versucht, und lieber den ganzen Apparat aufgegeben hat. Übrigens hatte man doch auch mit der Maschinerie noch viel zu viel Umstände und Reparaturen, und mußte jedenfalls die technische Konstruktion noch in manchen Einzelheiten verbessert werden.

Ein neues Patent der Gebrüder Macdougall (Engl. Pat. Nr. 3985, 1883) sollte die Übelstände ihres geschilderten Ofens vermeiden. Zur Aufhaltung des Flugstaubes waren Staubkammern mit durchbrochenen Querwänden vorgesehen, aus denen man den sich ansammelnden Staub ohne Eintritt von Luft oder Austritt von Gas entfernen konnte. Die Rührwelle und Rührschaufeln sollten aus Gußeisen gemacht werden, aber mit Anbringung eines zentralen Schmiedeisenrohres, was ein Werfen und Biegen durch die Wirkung der Hitze verhüten sollte. Um die Welle leicht herausnehmen zu können, sollten die Seitenarme daran durch gegabelte Enden und Vorstecker befestigt sein. Eine zweite Abänderung des Ofens sollte den beim Herabfallen von einer Kammer in die andere entstehenden Staub vermeiden. Dieser Ofen besteht aus einer oblongen horizontalen Kammer, welche mit einer Reihe von senkrechten Rührwellen mit Schaufeln versehen ist, die sich in abwechselnd umgekehrter Weise herumdrehen. Die Zähne sind so gestellt, daß das Röstgut von einer Welle zur anderen, also von einem Ende des Ofens zum anderen fortbewegt wird. Wo lange andauerndes Rösten oder Brennen erforderlich ist, soll man einen ähnlichen Ofen, oder den früher beschriebenen Ofen darüber setzen und das Material zuerst durch den oberen Ofen gehen lassen.

Nach einem weiteren englischen Patente der Gebrüder Macdougall Nr. 21 504, 1891 soll an diesem Ofen die Zentralwelle aus mehreren Längsstücken bestehen, zusammengesetzt in der Art, daß das viereckige Ende eines Stückes in eine viereckige, am entsprechenden Ende des nächsten Stückes angebrachte Büchse paßt und ein dazwischen eingeschobener viereckiger Keil die Verbindung fest macht; eine dicht anschließende Federklammer schützt die Kuppe-

---

[1]) Davis (Chemical Engineering II, p. 120) berichtet, daß bei Anwendung von mechanischem Zuge von 25 Tons wöchentlich verbranntem Feinkies 4 Tons als Flugstaub fortgerissen wurden!

Fig. 101.

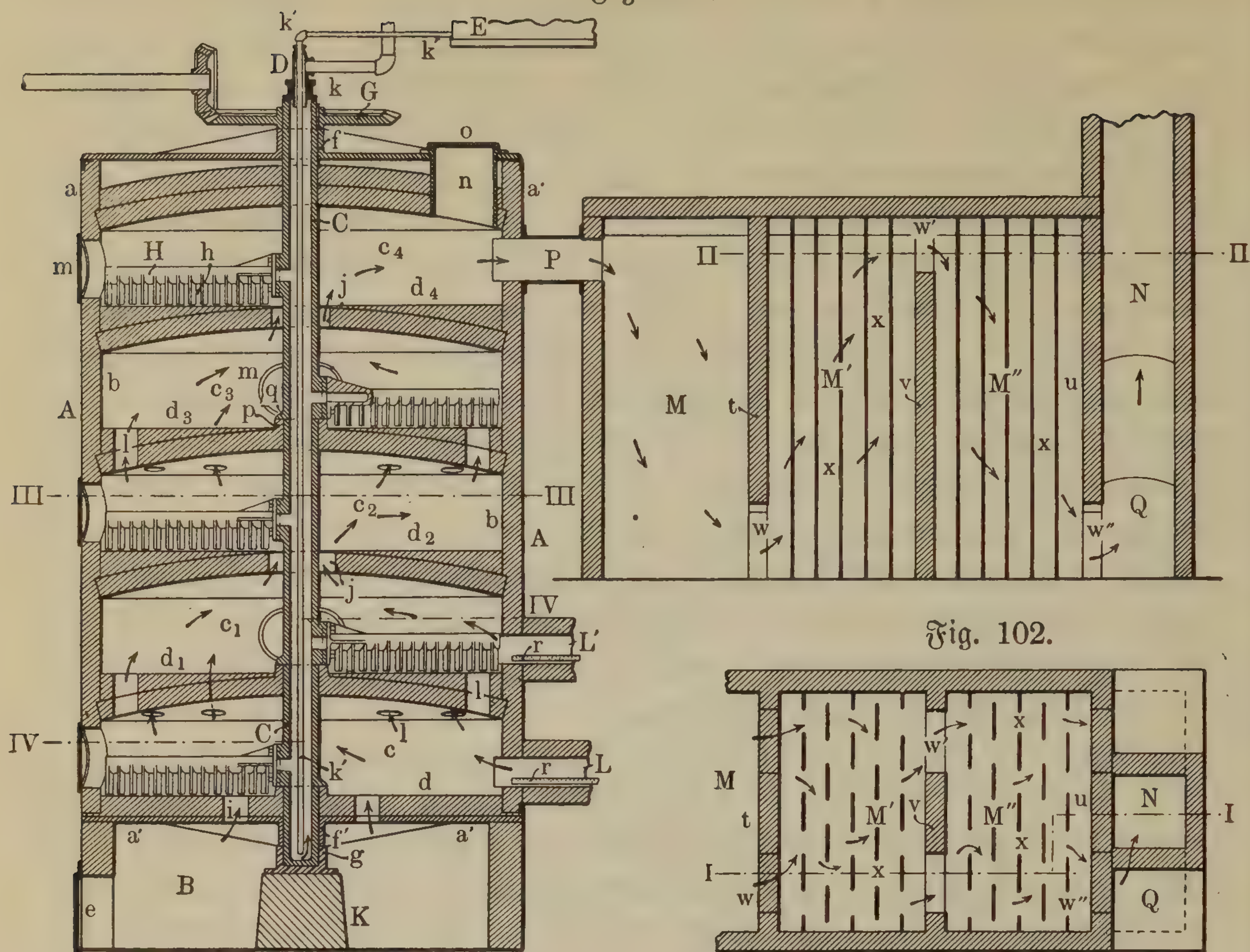


Fig. 102.

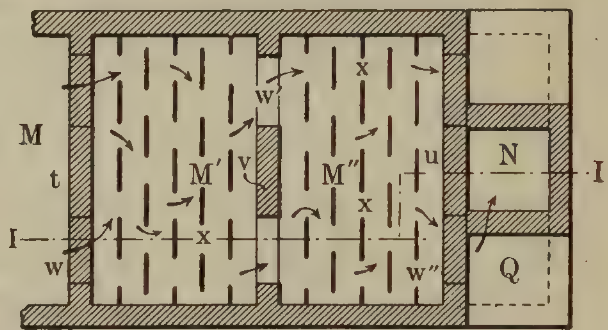
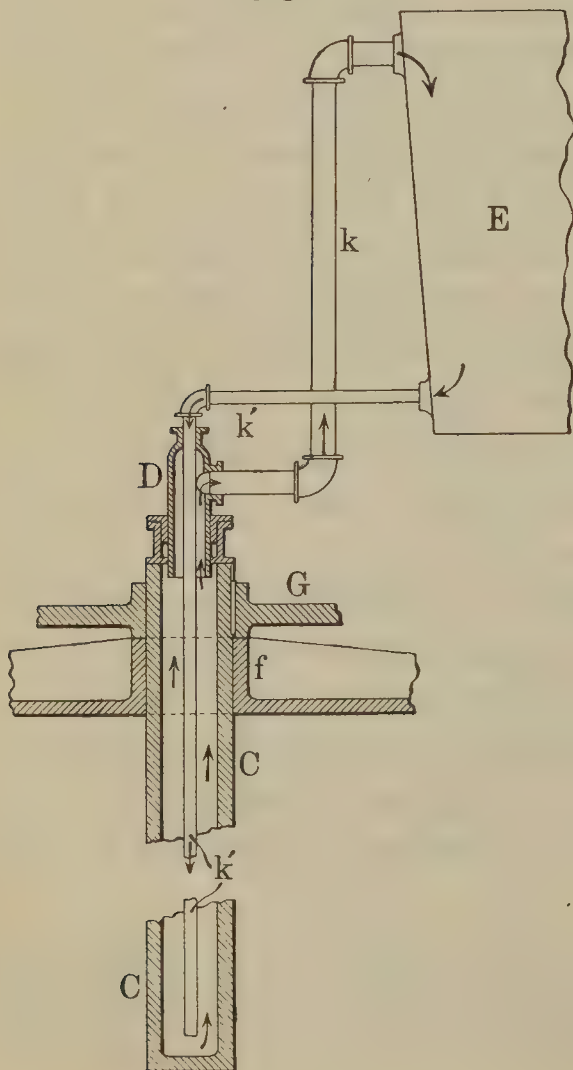


Fig. 103.



lung vor der Wirkung des Röstgases. Die den Ofen bildenden Ringe sind durch Stellschrauben und Stemmfugen verbunden; die Enden der Stellschrauben sind den sauren Dämpfen nicht ausgesetzt.

Es sei hier auf eine mit vielen Abbildungen begleitete Abhandlung von Bode über mechanische Röstöfen (Dingl. polyt. Journ. **119**, 53; Wagners Jahresber. f. 1876, S. 298) hingewiesen, welche sie freilich im allgemeinen, nicht vom Standpunkte des Schwefelsäurefabrikanten, bespricht. Ein spezieller Ofen der Art für Pyrit ist auch von Perret konstruiert worden (patentiert für Frankreich am 23. Juni 1875).

Ein dem Macdougallschen Ofen sehr ähnlicher ist von R. Mackenzie patentiert worden (Engl. Pat. Nr. 4418, 1881). Dieser ist am Boden mit

einem Wasserbehälter versehen, in der Idee, die Röstung durch Wasserdampf zu befördern.

Ein nur in Einzelheiten abweichender Ofen ist von Black und Larkin patentiert worden (Engl. Pat. Nr. 4456, 1881).

Viel wichtiger als diese Öfen, von denen, so weit sie überhaupt ins Leben getreten sind, keiner sich lange behauptet hat, ist der von Hermann Frasch, allerdings für einen anderen Zweck (Abröstung von bei der Reinigung von schwefelhaltigem Rohpetroleum entstandenen Metallsulfiden) konstruierte Ofen, den ich in Ztschr. f. angew. Chem. 1894, S. 15 beschrieben habe, und der den Hauptübelstand des Macdougall-Ofens durch Einführung einer Wasserkühlung vermeidet. Dieser Ofen ist in Fig. 101, 102, 103 gezeigt. Wir bemerken dabei die hohle Welle C, von 200 mm äußerem und 125 mm innerem Durchmesser. Oberhalb des Ofens steht sie mittels einer Stopfbüchse mit dem festen Wasserrohre D in Verbindung, das durch Rohr k Wasser aus dem Behälter E empfängt, während Rohr k', das vom Boden von E ausgeht, fast bis zum Boden der Welle C reicht. Hierdurch wird eine beständige Zirkulation des Wassers aus E durch k' nach unten, dann in dem ringförmigen Raume zwischen k' und C und zurück durch k nach E hervorgerufen. Zweigröhren führen das Wasser aus C in die hohlen Querarme H und schützen diese vor dem Schmelzen oder Deformieren. Außerdem ist die Welle C' von außen durch ein mit feuerfestem Ton belegtes Drahtnetz geschützt. Der übrige Teil der Zeichnungen ist durch Bezugnahme auf den Macdougall-Ofen leicht verständlich; nur sei noch besonders Bezug auf die sehr wirksame Flugstaubkammer genommen.

Ich habe mich von der ausgezeichneten Wirkung dieses Apparates persönlich überzeugt, besonders auch davon, daß die Wasserzirkulation zwischen der hohlen Welle C' und den Querarmen H, H durch den in letzteren entstehenden Dampf vollkommen genügend zu ihrem Schutze bewirkt wird. Man benutzt jetzt den entstehenden Dampf, unter Einschaltung einer Dampftrommel am höchsten Punkte der Wasserzirkulation, bei einem Drucke von zwei Atmosphären zur Destillation von Petroleumbenzin. Im Jahre 1902 arbeiteten 30 Frasch-Öfen von 4,88 m Durchmesser in acht verschiedenen Fabriken der Standard Oil Company mit vollstem Erfolge zur Abröstung von Metallsulfiden.

Eine andere Abänderung des Macdougall-Ofens ist der Herreshoff-Ofen, bei dem die Kühlung der Zentralwelle durch Luft ausgeführt wird, genau in derselben Weise, wie in dem schon 1883 patentierten Blenderöstofen der Vieille Montagne (s. u.). Beschreibungen dieses in Fig. 104 und 105 dargestellten Ofens finden sich in „Mineral Industry“ VI, 236 und von Gilchrist in Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, p. 460. Die Zentralwelle a ist hohl, von 0,356 äußerem Durchmesser mit etwa 18 mm Wandstärke. Über jeder Etage befindet sich ein quer durch die Welle laufender Kanal von 100 mm Breite und 125 mm Höhe, in welchen die Querarme eingelassen sind, in der Art, daß der aufsteigende Luftstrom nicht behindert wird. Oben in diesen Kanälen, im Zentrum der senkrechten Welle, ist eine Vertiefung, welche eine am Ende der Rührarme angegossene Nase aufnimmt, so daß die Rührarme durch ihr Eigengewicht in der Welle festgehalten werden. Wenn

Fig. 104.

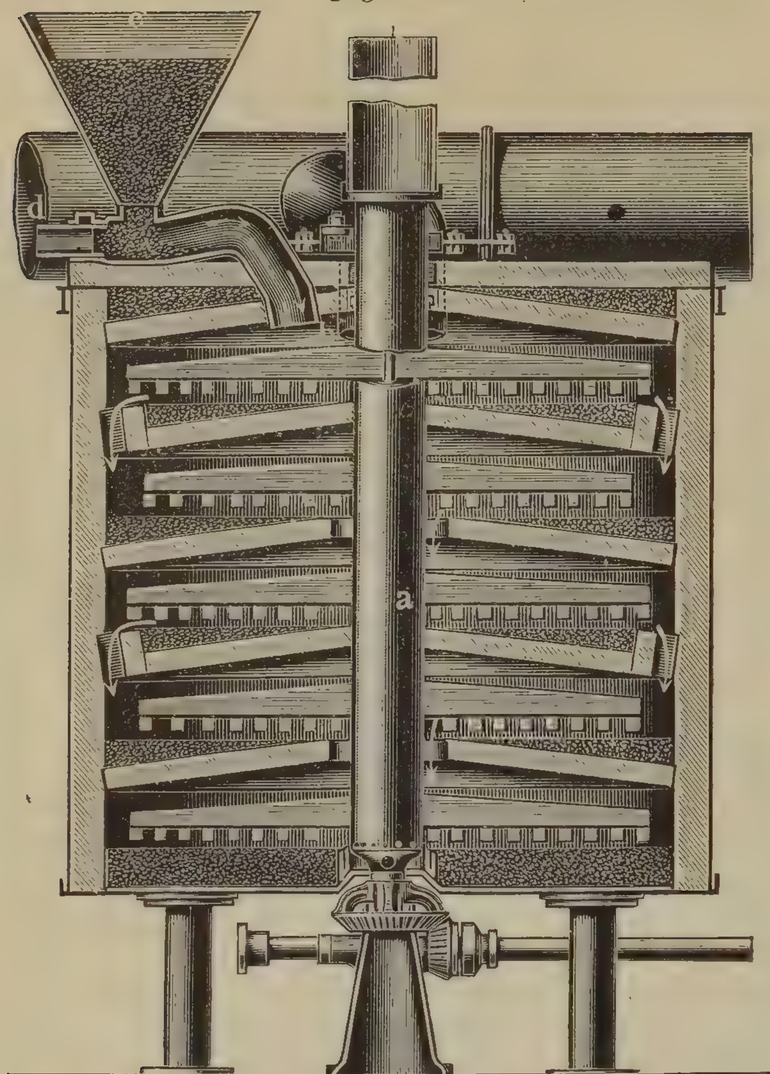
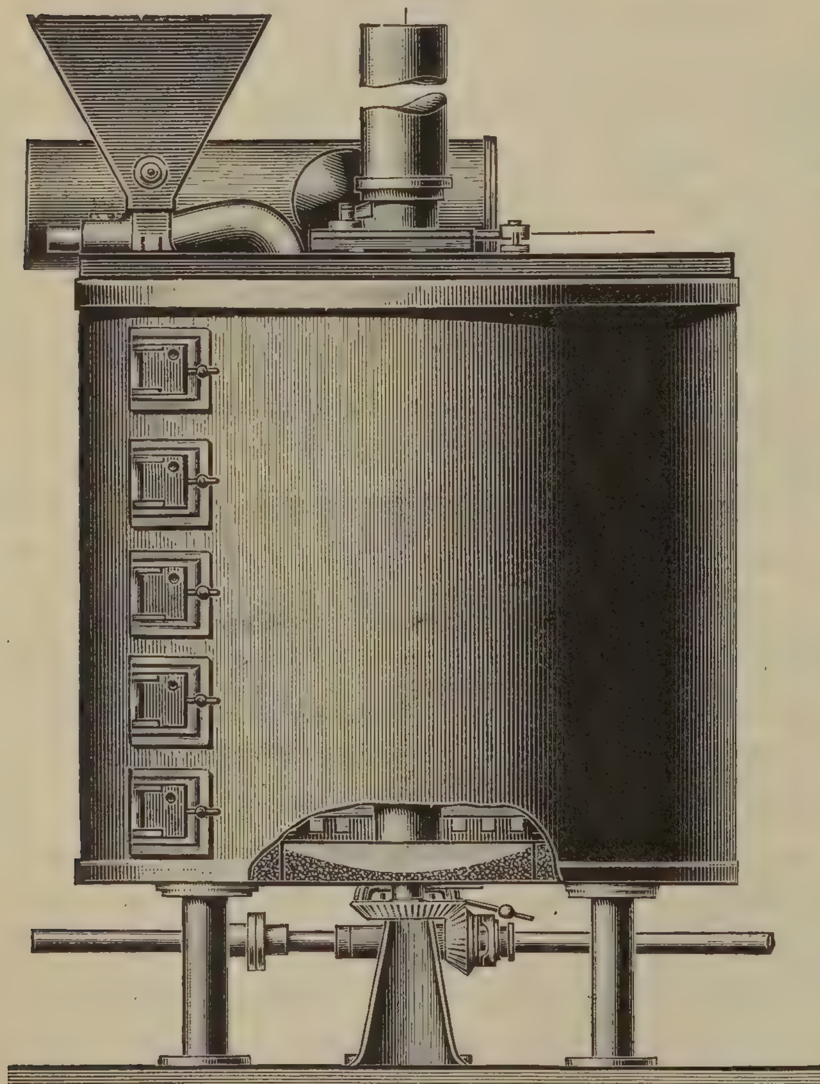


Fig. 105.



man das äußere Ende des Armes um etwa 75 mm in die Höhe hebt, so wird die Nase außer Eingriff in die entsprechende Vertiefung der Querkanäle gebracht, so daß man den Arm (der etwa 45 kg wiegt) ohne weiteres herausheben kann. Das Herausnehmen eines schadhaften Armes und das Einsetzen eines neuen läßt sich bei einiger Übung in einer Minute bewerkstelligen. Die größte Beanspruchung geschieht da, wo der Arm die Zentralwelle berührt, aber dort wirkt gerade auch die Luftkühlung, welche die Welle nie über dunkle Rotglut kommen läßt. Im Laufe eines Jahres braucht man durchschnittlich nur sechs Rührarme zu erneuern, die kaum 20 Mark pro Stück kosten. Sie sind hohl, von rechteckigem Querschnitt und aus einem der Hitze widerstehenden Gußeisen hergestellt. Die für sie bestimmten Querkanäle lassen um sich herum genügend Raum, um das Aufsteigen der Luft vom Boden der Zentralwelle nach oben zu gestatten; der nötige Zug wird durch ein Blechrohr von 3 m Höhe besorgt.

Die fünf Etagen bestehen aus feuerfesten Ziegelgewölben von 112 mm Stich, oben mit Asche und dergleichen ausgeglichen.

Das Erz wird selbsttätig durch den Trichter *c* mittels des hin- und hergehenden Kolbens *d* eingeladen und nimmt seinen Weg nach unten genau wie im Macdougall-Ofen. Die Mittelwelle dreht sich einmal alle zwei Minuten, der Kolben hat einen Hub pro Minute. Der Abbrand wird durch zwei Auslässe am Boden, 125 × 75 mm, ausgestoßen. Der Ofen ist etwa 3 m im Durchmesser und 3 m hoch. Der Mantel besteht aus 6 mm Stahlblech, durch Nietung verbunden, mit 200 mm Futter aus gewöhnlichen Ziegeln. Das Gesamtgewicht eines Ofens ist etwa 7000 kg, das des schwersten Stückes etwa 1000 kg. Zum Betriebe braucht ein Ofen etwa zwei Drittel Pferdestärke.

Ein solcher Ofen röstet etwa $5^1/_2$ Tons 44 proz. Virginia-Kies oder 49 proz. Tharsis-Erz in 24 Stunden bis auf 2 oder 3 Proz., oder selbst bis auf 1 bis $1^1/_2$ Proz. Schwefel in den Abbränden, je nach der Art des Erzes. Er nimmt auch armes Erz mit 30 bis herunter auf 25 Proz. S. Bei Magnetkies (Pyrrhotit) sollte das Korn nicht über Weizenkorngröße sein, bei eigentlichem Schwefelkies von Erbsengröße bis zu Staub. Wenn man behufs der Kupferextraktion etwas mehr Schwefel im Abbrand lassen will, so kann man bis beinahe 4000 kg in 24 Stunden abrösten. Auch Gasreinigungsmasse kann man behandeln, aber am besten gemischt mit Pyritklein.

In einer amerikanischen Hütte werden 70 solcher Öfen von nur zwei Mann bedient. 1901 waren solche Öfen in 10 Werken in Amerika und in 14 Werken in Deutschland, Frankreich, Österreich und Italien eingeführt, und vier Öfen waren für England im Bau.

A. P. O'Brien soll nach Falding, Min. Ind. IX, 623 den Herreshoff-Ofen noch verbessert haben. Utley Wedge beschreibt einen ähnlichen Ofen (U. S. P. Nr. 648183 und 654335).

Die Flugstaubschwierigkeit besteht freilich auch bei den Herreshoff-Öfen in hohem Grade, wie es sich bei dessen verschiedenen Ausführungen in Deutschland gezeigt hat. Man muß, um ihr zu begegnen, ganz besonders große und speziell dazu konstruierte Flugstaubkammern (vergl. diejenigen des Frasch-Ofens, S. 300 und weiter unten) einrichten und kann dann leicht die Gase zu kalt für den Gloverturm bekommen. Bei großen Einrichtungen wird sich dies vermutlich weniger als in kleineren Fabriken zeigen; auch wird es vielleicht weniger in Betracht kommen, wo man für die Anhydridfabrikation ohnehin gründliche Waschvorrichtungen für die Kiesofengase anlegen muß.

Andere mechanische Röstöfen. Farmer und Hardwickes Ofen (1878) ähnelt dem Sulfatofen von Jones und Walsh (II. Band d. W.) und soll in sieben bis neun Stunden $3^1/_2$ Tons Kies abrösten.

Der mechanische Röstofen von P. Spence (Engl. Pat. vom 24. Dezember 1878; Deutsch. Pat. Nr. 9267; Ver. St. Pat. Nr. 248521) ist ein Etagenofen mit mechanischer Rührvorrichtung. Da dieser Ofen nach rationellen Grundsätzen konstruiert ist und in Amerika, wo er vielfach angewendet wird, sich praktisch bewährt zu haben scheint, so sei hier seine ausführliche Beschreibung und Zeichnung (Fig. 106 bis 112) gegeben. Fig. 106 zeigt einen Aufriß, Fig. 107 einen Grundriß, Fig. 108 (a. S. 305) den Querschnitt einer Hälfte eines Doppelofens, dessen andere Hälfte im Aufriß gezeichnet ist; Fig. 109

(a. S. 305) den Längsschnitt der Röstsohlen, Fig. 110, 111 u. 112 (a. S. 305) Einzelheiten der Rührvorrichtungen. Die Konstruktion der Röstsohlen ist am

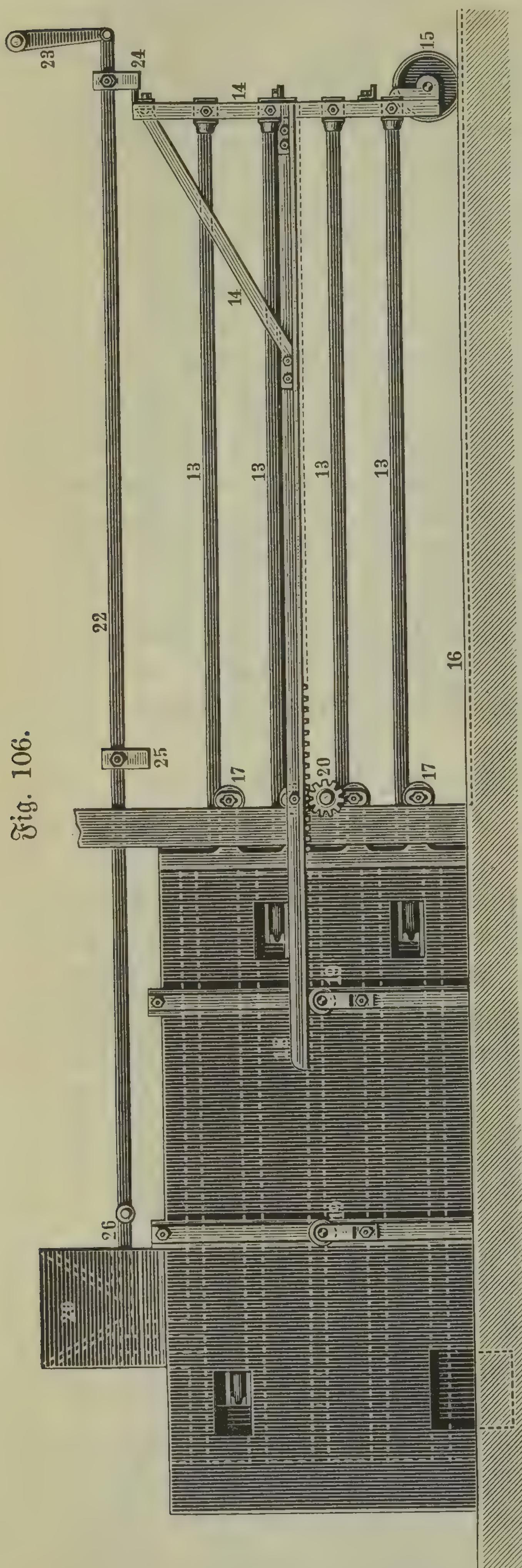


Fig. 106.

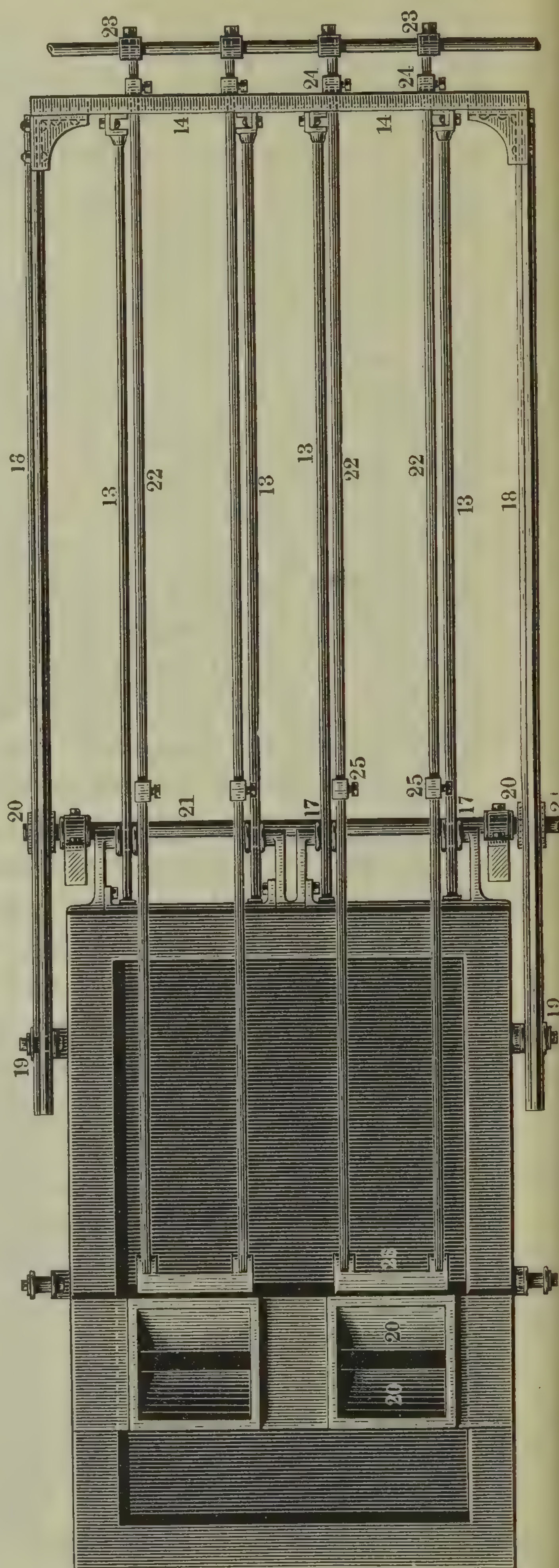


Fig. 107.

besten aus Fig. 108 ersichtlich. Hier bedeutet 1 die Seitenwände des Ofens, in denen hervorragende Tonkonsolen 2 eingesetzt sind. Auf diesen liegen

Platten 3, welche von einer Seite des Ofens zur anderen reichen und zusammen eine Röstsohle (Etage) ausmachen. In Fig. 108 und 109 sind die verschiedenen Etagen bei 3, 3 *a*, 3 *b* und 3 *c* gezeigt; abwechselnd gestellte Öffnungen in denselben sind bei 4, 5, 6 und 7 sichtbar. Das Erzklein wird bei *H* auf die Sohle 3 geschüttet; horizontal vorgehende Krähle oder Pflüge rühren es um und stoßen einen Teil desselben durch die Öffnung 4 auf die zweite Sohle 3 *a*. Die Zähne der Krähle sind von dreieckigem Querschnitt, wie aus Fig. 112 ersichtlich, so zwar, daß die Spitze des Dreiecks, also die scharfe Kante des Werkzeugs, in der Richtung des Vorgehens jedes Krähls auf dem Boden der betreffenden Röstsohle liegt, während die flachen Seiten der Zähne des Krähls in der Richtung

Fig. 108.

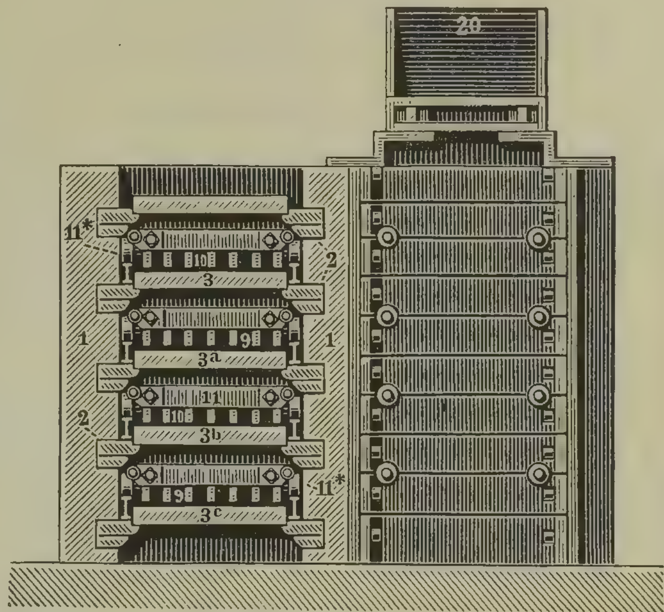
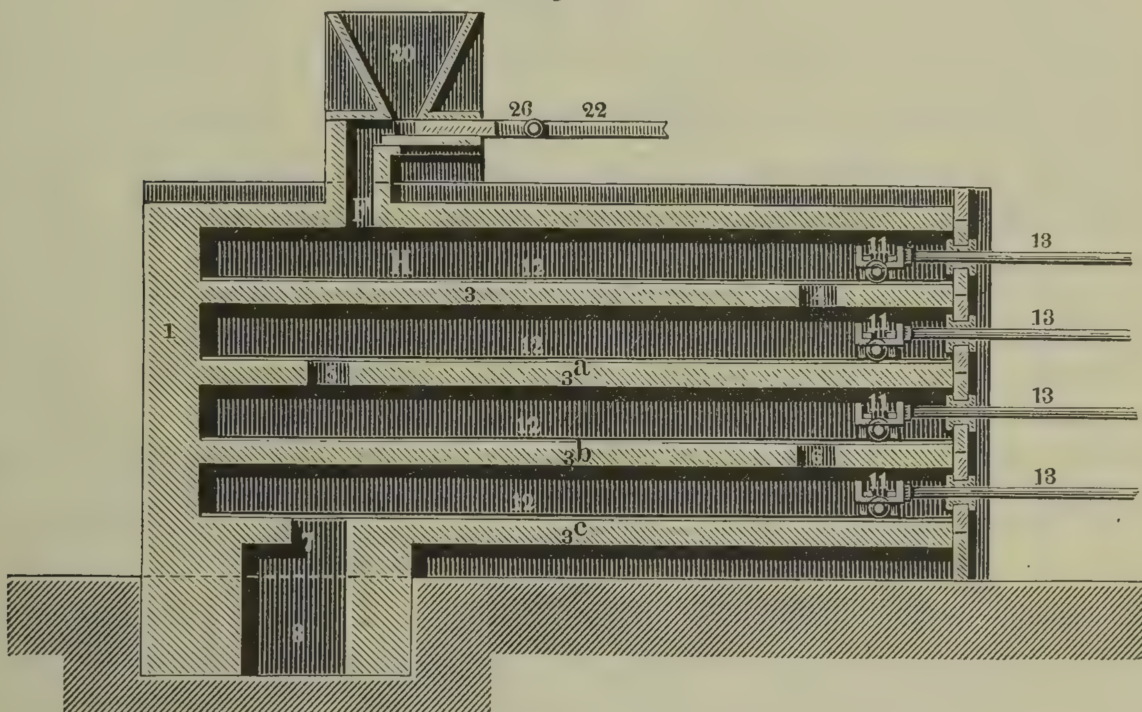


Fig. 109.



liegen, nach welcher man das Erz auf der Röstsohle hin bewegen will. Wenn der Krähl sich in der Richtung der scharfen Kanten hin bewegt, so wird das Erz nur umgewendet; bei der umgekehrten Bewegung wird ein

Fig. 110.

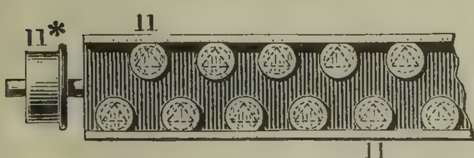


Fig. 111.

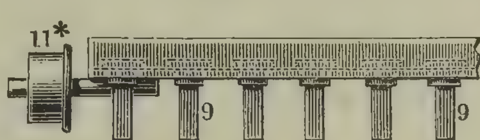
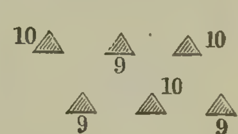


Fig. 112.



Teil des Erzes auf der Röstsohle fortgeschoben werden. Somit wird das pulverige Erz, welches an dem Punkte *H* auf der Sohle 3 angekommen ist, umgewendet und darauf teilweise vorwärts bewegt, bis es durch die Öff-

nung 4 auf die zweite Etage 3*a* fällt, wo derselbe Vorgang stattfindet und das Erz durch die Öffnung 5 auf die Etage 3*b* fällt. So geht es fort, bis das Erz zuletzt durch die Öffnung 7 in den Behälter 8 fällt. Da die Öffnungen in den verschiedenen Etagen sich auf abwechselnd entgegengesetzten Enden des Ofens befinden, so müssen die Kanten der Rührkrähle in den aufeinander folgenden Etagen umgekehrt gerichtet sein. Die Zähne der Krähle sind an Winkeleisen 11 befestigt, welche mit Rollen 11* versehen sind, die auf den Schienen 12 laufen, welche auf den Tonkonsolen 2 liegen. Mit jedem der Winkeleisen sind Stangen 13 verbunden, welche am anderen Ende an einem Rahmen oder Wagen 14 befestigt sind, welcher mittels der Räder 15 auf den Schienen 16 läuft, wobei die Stangen durch mit Nuten versehene Rollen 17 unterstützt und geführt werden. Auf dem Wagen 14 sind Zahnstangen 18 befestigt, welche sich außerhalb des Ofens befinden und an ihren äußeren Enden durch Rollen 19 unterstützt werden. In diese Zahnstangen greifen Getriebe 20 auf einer von einer Dampfmaschine umgedrehten Welle 21 ein. Die Bewegung der Welle 21 teilt sich durch die Triebe 20 den Zahnstangen 18 mit, und bewirkt so, daß der Rahmen 14 auf den Schienen 16 vorangeht und damit auch die Stangen 13 auf den verschiedenen Etagen des Ofens hin- und hergehen. Bei der in den Zeichnungen versinnlichten Stellung ist der Rahmen 14 beinahe ganz nach rechts gerückt, und die flachen Seiten der Rührkrücken werden eine gewisse Menge Erz durch die Öffnung 4 nach der Sohle 3*a* und durch 6 nach 3*c* hin befördert haben. Wenn der Wagen jetzt nach links geht, so werden die scharfen Kanten der Pflüge das Erz auf 3 und 3*b* nur umrühren, während die flachen Seiten derselben eine gewisse Menge desselben durch 5 nach 3*b* befördern; zugleich wird aus 3*c* eine gewisse Menge vollständig abgerösteten Erzes in den Behälter 8 fallen, aus dem es von Zeit zu Zeit entfernt wird. Die Speisung des Ofens geschieht wie folgt. Bei *F* ist ein zu der Ofendecke führender Kanal und über diesem ein Fülltrichter 20, welcher von Zeit zu Zeit mit Erzklein versehen wird. Im Boden des Trichters ist ein Schieber 26, welcher an seinem einen Ende einen Vorsprung hat, wie aus Fig. 109 ersichtlich. Dieser Schieber ist verbunden mit Stangen 22, die am Arme 23 drehbar sind und zwei Ansätze 24, 25 besitzen. In der gezeichneten Stellung ruht das Erzklein auf dem Schieber 26; dieser wird mittels seines Vorsprungs beim Hereinfahren des Wagens, wenn die Ansätze 24 ergriffen werden, fortgeschoben, so daß eine gewisse Menge Erz durch *F* hinabfällt. Bei der Rückkehr des Wagens schieben die Ansätze 25 den Schieber 26 zurück, und so fort. Statt des Schiebers 26 kann man den Boden des Fülltrichters auch mit einer Drosselklappe schließen. — Ein solcher Ofen kann einfach oder doppelt sein; letzteres, was in der Zeichnung dargestellt ist, ist besser.

Die Welle 21 ist der Art mit einer Dampfmaschine verbunden, daß sie erst in einer und dann in der anderen Richtung umgedreht wird, wodurch die Rührkrücken abwechselnd von einem Ende des Ofens zum anderen geschoben werden. Diese Bewegung kann unaufhörlich geschehen; es ist jedoch besser, wenn die Krücken eine Zeit lang in der in den Zeichnungen gezeigten Stellung

stehen bleiben, da sie sich dann außerhalb des Erzes und der direkten Wirkung der Hitze befinden und weniger stark leiden.

Eine Anzahl solcher Öfen stehen bei der Sulphur Mines Company of Virginia zu Baltimore in Arbeit. Nach einer gütigen Mitteilung des Präsidenten, Herrn Crenshaw, vom Mai 1888, standen drei Doppelöfen in Verbindung mit einem Kammersystem von 180 000 Kubikfuß, mit Glover- und Gay-Lussac-Türmen, zwei andere Öfen mit einem System von 126 000 Kubikfuß. Diese fünf Öfen bewältigen 14 Tons 47- bis 48 prozentigen Kies in 24 Stunden und lassen weniger als 2 Proz. Schwefel in den Abbränden.

Man muß zugeben, daß Spences Ofen den Eindruck größerer Dauerhaftigkeit als viele früher beschriebene mechanische Öfen macht. Der Ofen selbst ist ebenso leicht wie ein gewöhnlicher Plattenofen zu bauen, und die beweglichen Teile sind der Wirkung des Feuers und der sauren Gase lange nicht so sehr wie bei Macdougalls Ofen ausgesetzt. Vermutlich wird auch weniger Flugstaub gemacht. Der Vorteil gegenüber einem gewöhnlichen Plattenofen liegt teils in der Ersparnis von Arbeit, teils im Fortfallen des oftmaligen Öffnens der Arbeitstüren. Als Nachteil hatte sich bei den Spence-Öfen herausgestellt, daß am hinteren Ende das Erzklein sich anhäuft und die Krähle nicht mehr ordentlich arbeiten. Zur Vermeidung davon bringt Bartsch in Bridgeport (Fischers Jahresber. 1886, S. 256) an den Schmalseiten des Ofens eine Reihe von breiten Platten an, welche durch einen zweiten mechanischen Rahmen in der Art bewegt werden, daß der Staub selbsttätig jedesmal ausgeräumt wird, wenn der erste, hauptsächliche Rahmen seine Arbeit tut.

Ich habe 1893 (Ztschr. f. angew. Chem. 1894, S. 134) einige Spence-Öfen in Amerika im Betrieb gesehen, aber darüber klagen hören. A. C. Johnson (U. S. P. Nr. 642 334) hat eine Abänderung derselben beschrieben, bei der die sich bewegenden Teile gegen die Hitze geschützt sind.

Hering (G. Pat. Nr. 9634) verbindet den gewöhnlichen Plattenofen mit einer mechanischen Vorrichtung, welche die oberste Platte fortwährend mittels einer Schraube speist, während eine andere Schraube die Abbrände unten wegnimmt.

J. Mason (Engl. Pat. Nr. 3196, 1880) konstruiert einen Ofen mit etwas abwärts geneigter Sohle, auf welcher zwanzig geriffelte Walzen aus Gußeisen oder Steinzeug liegen, die durch Zahnräder außerhalb des Ofens in Bewegung gesetzt werden. Das Erzklein wird mechanisch in einen Fülltrichter am oberen Ende des Ofens eingeführt und durch die geriffelten Walzen allmählich dem unteren Ende zugeführt, wo die Abbrände ausgeworfen werden. Bei armen Erzen wird durch Feuerung von unten die Hitze verstärkt. (Es ist nicht wahrscheinlich, daß eine solche Einrichtung die unvermeidliche Abnutzung lange aushalten würde.) Abänderungen dieses Ofens sind in den Patenten Nr. 1788 und Nr. 2831 von 1882 beschrieben.

Walker und Carter (Deutsch. Pat. Nr. 38 308) verwenden zum Rösten von Kies eine Batterie von acht horizontalen cylindrischen Retorten in vier Reihen von je zwei Stück, von außen durch ein Kohlenfeuer geheizt und durch Öffnungen in den abwechselnden Enden miteinander verbunden. Hohle Rühr-

wellen gehen durch jede Retorte, und Kühlwasser läuft durch alle hindurch, um ein Werfen zu verhüten. Besondere Einrichtungen verhindern die Rührarme daran, im Falle ungleichmäßiger Erhitzung die Retortenwände zu berühren. Das gebrochene Erz wird in die obersten Retorten eingebracht und findet seinen Weg allmählich in die unteren Reihen; ein Luftstrom geht in umgekehrter Richtung. Dieser Apparat soll nach dem Engineering and Mining Journ. (37, 294) zur Abröstung von 42,2 prozentigem Pyrit gut bewährt haben; aber er sieht nicht danach aus, als ob er ohne große Abnutzung längere Zeit gehen könnte, und die Notwendigkeit äußerer Erhitzung spricht ebenfalls gegen ihn. In der Tat ist der von W. Martyn darüber gemachte Bericht (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 26) nicht günstig.

Brückner (Fischers Jahresber. 1884, S. 221) röstet Pyritklein in einem horizontalen drehbaren Cylinder. Da dieser von innen gefeuert und alle SO_2 mit den Rauchgasen gemischt wird, so ist er kaum für die Schwefelsäurefabrikation bestimmt und jedenfalls nicht dazu geeignet, während er für metallurgische Zwecke namentlich in Amerika sehr verbreitet ist.

Oxland (Engl. Pat. Nr. 7285, 1885), röstet den Kies in einem 9 m langen drehbaren Cylinder mit Außenfeuerung, so daß die SO_2 von den Rauchgasen getrennt gehalten wird. Am unteren Ende des sich drehenden Rohres befindet sich eine gußeiserne, von außen durch eine Feuerung erhitzte Verlängerung. Der Luftzutritt wird durch eine Verrichtung am Ende dieser Verlängerung geregelt, wo sich auch eine Tür zum Herausschaffen der Abbrände befindet. — Dieser Apparat scheint speziell zum Rösten von arsenhaltigen Kiesen unter Verdichtung der arsenigen Säure bestimmt zu sein.

R. Walter hat einen besonderen Ofen für Abröstung von „Graupen“ konstruiert, d. h. Stücken zwischen der Größe einer Haselnuß und dem durch ein Sieb mit 3 mm Maschenöffnung durchfallenden Staube. Dieser Ofen ist in der 1. Aufl. d. W. S. 202 bis 205 abgebildet und beschrieben. Er hat Roststäbe, welche quer über dem Ofen liegen, mit angegossenen Fortsätzen, durch welche eine Stange hindurchgeht. Auf diesem Wege kann man alle Stäbe zugleich und in genau gleicher Weise drehen. Man kann daher die Rostspalten sehr schmal halten, so daß die „Graupen“ nur bei Bewegung der Roste durchfallen, und da sie nur 15 cm tief liegen, kann die Luft bei gewöhnlichen Zugverhältnissen noch hindurchstreichen. Jede Abteilung mit 3 qm Rostfläche setzt täglich 700 bis 1000 kg Graupen durch. Diese Öfen erfordern ziemlich starken Zug und können nicht gut mit demselben Kammersystem wie andere Öfen in Verbindung gebracht werden; bei unzureichendem Zuge bilden sich sofort massenhaft Sauen. Bei richtiger Behandlung gehen die Öfen recht gut, sind aber wohl kaum mehr im Betrieb, da sie eben nur für eine bestimmte Korngröße passen.

Die Verbindung von Stückkies- und Staubkiesöfen in einer einzigen Batterie bietet gewisse Schwierigkeiten, weil die letzteren bedeutend mehr Zug als die ersten beanspruchen. Die Sache läßt sich jedoch durch entsprechende Regulierung der Füchse in dem Hauptkanal machen. Die gründlichste Lösung der Schwierigkeit scheint mir die von Dr. Bernhardi in Staß-

furt angewendete zu sein. Er hat die Etagenöfen so niedrig gestellt, daß die oberste Platte auf einer Horizontale mit der Oberfläche des Kieses in den Stückkiesöfen liegt. Daher ist in den Staubkiesöfen immer mehr Auftrieb nach dem gemeinschaftlichen Gaskanal, und sie blasen auch beim Öffnen der Türen nie aus.

Die anscheinend nächstliegende Lösung, nämlich mittels mechanischer Zugbeförderung, ist in diesem Falle nicht ganz leicht, da hier die Ventilatoren noch vor dem Gloverturm liegen, also sehr heiß gehen müssen.

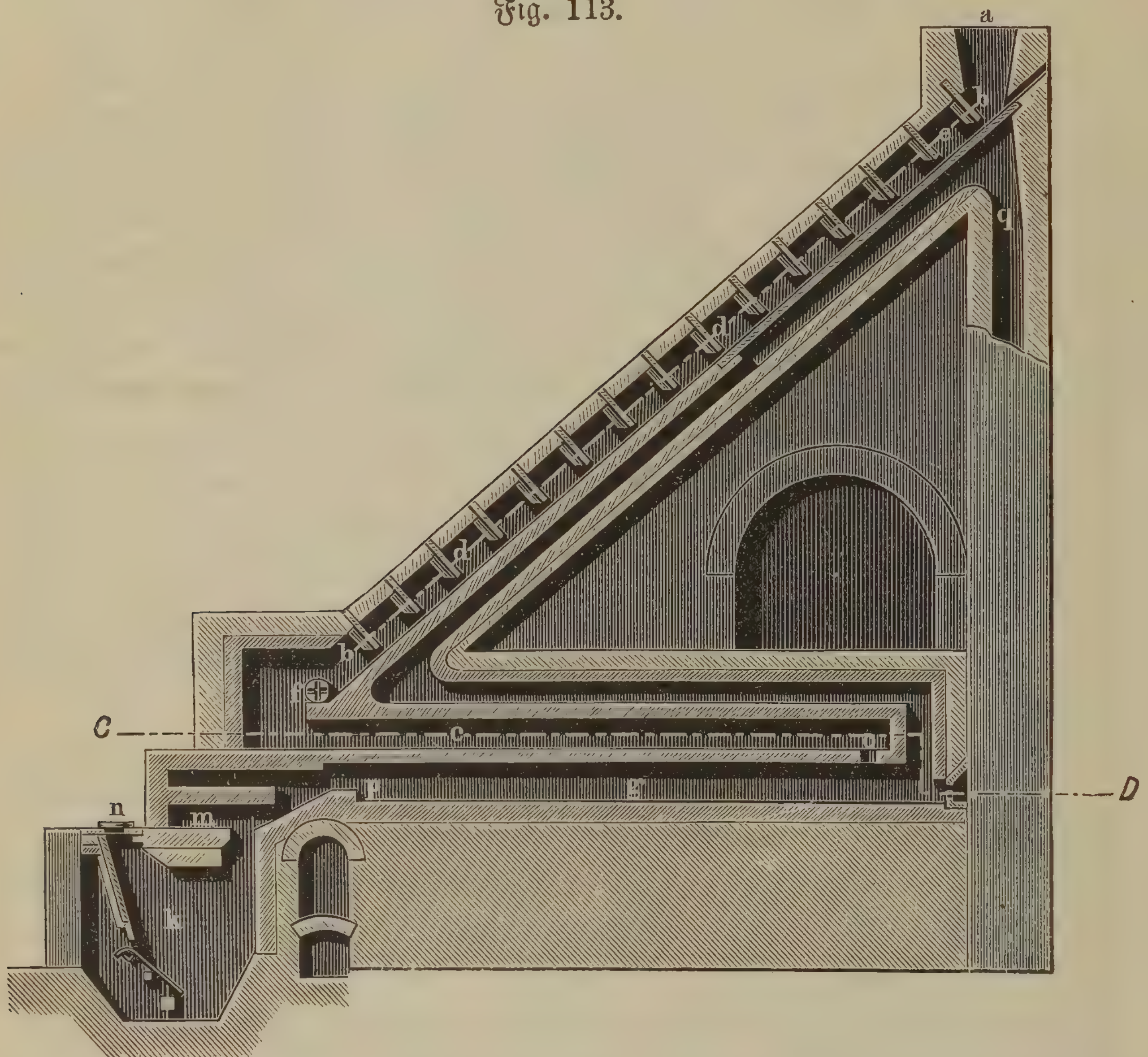
4. Öfen zum Rösten der Blende.

Blende ist jetzt das wichtigste aller Zinkerze, und sie muß stets durch gründliche Röstung in Zinkoxyd umgewandelt werden. Dies ist viel schwieriger als das Rösten von Pyrit, da einerseits die Blende höchstens 33 Proz., wohl aber hinunter bis 18 Proz. Schwefel enthält, und andererseits man sie viel schwieriger als Eisen- oder Kupferkies entschwefeln kann, weil sich das schwer zersetzbare Zinksulfat bildet. Da nun für die Darstellung von Zink der Schwefel vollständig abgeröstet werden muß, und da die für Pyrit konstruierten Schachtöfen für Blende nicht verwendet werden können, so wurde diese früher in Flammöfen geröstet, wobei alles Schwefeldioxyd mit den Feuergasen entwich. Dies würde vielleicht noch viel länger und teilweise noch heute vorkommen, wenn nicht der durch den sauren Hüttenrauch angerichtete Schaden die Gesundheitsbehörden zunächst in England, dann auch auf dem Kontinent dazu gedrängt hätte, den Fabrikanten die Verpflichtung aufzuerlegen, ihr möglichstes zur Verdichtung der im Rauche enthaltenen Säuren zu tun. Über den durch diese angerichteten Schaden vergleiche man oben S. 127 ff.

Die Entwickelung der verschiedenen Verfahren zur Unschädlichmachung des Hüttenrauches und Verwertung der bei der Blenderöstung entweichenden Schwefligsäure in einem der großen Industriezentren Deutschlands ist in einer Abhandlung von Rob. Hasenclever beschrieben worden (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1886, S. 83; Fischers Jahresber. 1886, S. 257), woraus hier ein kurzer Auszug gegeben werden soll. Vor 1855 wurde sämtliche in den großen Stolberger Zinkhütten verwendete Blende in gewöhnlichen Flammöfen durch direkte Kohlenfeuerung abgeröstet, wobei die Gase etwa 0,75 Vol.-Proz. Schwefeldioxyd enthielten und einfach in die äußere Luft entwichen. In jenem Jahre wurde zum erstenmal die Verwendung der Blenderösten zur Schwefelsäurefabrikation durch Dr. Friedrich Hasenclever, Generaldirektor der Rhenania, ins Werk gesetzt. 1855 baute die Chemische Fabrik Rhenania in Stolberg einen Ofen, der einen großen Teil des Schwefels zu Nutze machen sollte. Er bestand aus einem langen Muffelofen, in dem das Erz durch Handarbeit von einem Ende zum anderen fortgeschaufelt wurde, und der augenscheinlich im Prinzip mit dem Ofen für Pyritklein (s. oben S. 284) vollkommen übereinstimmte. Auf diesem Wege konnte etwa die Hälfte des Schwefels in Schwefelsäure umgewandelt werden, aber mit großem Verlust an Salpeter. Godin verbesserte diesen Ofen, indem er auf ihn eine Reihe von Muffeln setzte, durch

die das Erz nach und nach hindurchgehen mußte; aber sein Ofen wurde zu Gunsten des Gerstenhöfer-Ofens (S. 287) aufgegeben. Mit letzterem erhielt man verhältnismäßig reiche Gase; aber die ungeheure Menge des Flugstaubes war lästig, und es war auch zu schwierig, diesen Ofen mit einem anderen, in dem die Röstung bis zu Ende durchgeführt werden sollte, zu verbinden. Hierauf wurden verschiedene Konstruktionen von Hasenclever und Helbig versucht, aber alle diese zeigten gewisse Nachteile, und dies führte 1874 zur Konstruktion eines neuen Ofens, welcher eine Reihe von Jahren nicht nur in Stolberg, sondern auch in vielen anderen deutschen Werken im

Fig. 113.



Betriebe war. Dieser neue Ofen von Hasenclever und Helbig ist in der 1. Aufl. d. W. S. 178 bis 180 genauer beschrieben und abgebildet; hier sei nur ein Durchschnitt, Fig. 113, und eine ganz kurze Beschreibung gegeben. Er bestand aus einem Flammofen *g*, auf welchem seiner Länge nach eine Muffel *c* angebracht war. Der Boden dieser Muffel bildete zugleich die Decke des Flammofens und wurde auf diesem Wege geheizt; die Flamme des Ofens strich dann über die Decke der Muffel, erhitzte diese ebenfalls und ging dann weiter unter eine im Winkel von 43° geneigte schiefe Ebene, an deren Spitze bei *a* frische Blende im pulverigen Zustande eingefüllt wurde. Das Erz glitt auf der schiefen Ebene allmählich abwärts, wobei die Scheidewände *dd* ein zu schnelles Rutschen hinderten, und wurde auf diesem Wege durch die darunter

Blende-Röstofen der Rhenania.

Fig. 114.

Fig. 115.

Fig. 116.

Fig. 117.

Massstab 1:50

Lunge, Soda-Industrie. 3. Aufl. Bd. I.

Verlag Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

wegstreichenden Rauchgase vorgewärmt; die Erhitzung setzte sich in der Muffel *cc* fort, wo Luft zugelassen und so viel Schwefel als möglich ausgetrieben wurde. Zuletzt wurde das halbgeröstete Erz in den Flammofen *g* hinuntergestoßen, wo seine Röstung durch das im Gasgenerator *k* erzeugte Feuer beendigt wurde. Das hier erzeugte Schwefeldioxyd mußte freilich verloren gehen, und bildete einen erheblichen Teil, meist über ein Drittel des Ganzen; dagegen war das in der Muffel und auf der schiefen Ebene erzeugte Gas stark genug, um in Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet zu werden, wenn auch vermutlich mit sehr unsicherem ökonomischen Erfolge. Am Rhein und in Schlesien wurden viele solcher Öfen errichtet; im Durchschnitt setzten sie 60 Proz. des Schwefels in Schwefelsäure um, während 40 Proz. als SO_2 mit den Rauchgasen in die äußere Luft entwichen. Dieser saure Hüttenrauch wurde jedenfalls mit weit mehr Tadel belegt, als er wirklich verdiente, indem man ihm alle Beschädigung der Pflanzenwelt in der Nachbarschaft zur Last legte, und den Anteil der zahlreichen Zinkhütten, Glashütten u. s. w. daran meist übersah (S. 67, 319 und 320).

Neuerdings sind nun verschiedene Öfen konstruiert worden, welche die Verwertung des sämtlichen Schwefels der Blende in Bleikammern gestatten, und daher die äußerst lästigen Verfahren zur Absorption der SO_2 aus Rauchgasen unnötig machen. Alle diese neueren Öfen haben folgendes miteinander gemein: sie kombinieren die durch die Verbrennung des Blendeschwefels entstehende Hitze mit äußerlich angewendeter Erhitzung, in der Art, daß die Feuergase sich mit den Röstgasen nicht mischen können. Es hat sich herausgestellt, daß richtig angewendete indirekte Erhitzung zur vollständigen Abröstung der Blende genügt.

Das Prinzip, welches die Verwertung des gesamten Blendeschwefels zur Schwefelsäurefabrikation verwirklichte, ist eine Erfindung von M. Liebig, welcher die Idee hatte, eine Art Etagenofen zu konstruieren, dessen Etagen zum Teil hohl sind und durch ein besonderes Feuer erhitzt werden.

Diese Öfen (patent. von Eichhorn und Liebig, Deutsch. Pat. Nr. 21 032) sind in Fig. 89 und 90, S. 250 und 251 der 2. Aufl. d. W. nach der Patentschrift gezeigt. Statt dieser, doch mit der Praxis durchaus nicht stimmenden Zeichnungen kann durch die Güte von Dr. R. Hasenclever hier der von der Chemischen Fabrik Rhenania in Aachen konstruierte, allgemein als Rhenania-Blendeofen bezeichnete in Fig. 114 bis 117 wiedergegeben werden. Dieser Ofen[1]) wird heute sehr allgemein nicht nur für Blende, sondern auch für andere arme Schwefelerze und Hüttenprodukte im Korn von Erbsengröße und darunter gebraucht (S. 313).

Ein solcher Ofen erfordert zwei Mann pro Schicht und entschwefelt in 24 Stunden etwa 4000 kg Blende bei etwa 800 kg Kohlenverbrauch. Bei schwefelreichen Erzen baut man, nach brieflicher Auskunft von Herrn Hasenclever, auch Öfen ohne zwischenliegende Feuerzüge; die Muffeln liegen dann

[1]) Die hier wiedergegebene Zeichnung weicht von den heute betriebenen Öfen in mehreren Stücken ab, wie sich auch aus den unten folgenden Beschreibungen ergibt, zeigt aber das Prinzip mit aller Deutlichkeit.

direkt übereinander und geht der Feuerzug direkt unter die erste Muffel und dann über die dritte weg.

Über diesen Ofen finden sich in Fischers Jahresber. 1890, S. 444 folgende Angaben. Die Temperatur der obersten Muffel sollte 580 bis 690°, diejenige der folgenden 750 bis 900° betragen. Der Fortschritt der Röstung zeigt sich aus den folgenden Schwefelprozenten:

Im frischen Erz	19,2	26,8	26,5
Am Ende der 1. Muffel . .	17,6	19,1 bis 21,9	15,9 bis 21,4
„ „ „ 2. „ . .	12,0	11,2 „ 14,3	9,9 „ 12,4
„ „ „ 3. „ . .	3,4	1,02 „ 1,48	0,75 „ 1,06
„ „ „ Röstung . .	0,6	0,35 „ 1,02	—

Jahne (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 305) beschreibt Verbesserungen des Rhenania-Röstofens. Man kann die Feuergase ohne Schaden unter der dritten Sohle ohne Zunge fortstreichen und durch den Seitenkanal gleich über die erste Sohle streichen lassen. Eine große Verbesserung ist die Anbringung einer alle drei Muffeln senkrecht durchschneidenden Wand, welche den Ofen in zwei Teile scheidet, ohne Änderung der Feuerung. Man könne dabei 30 Proz. mehr rösten, ohne Änderung des Schwefelgehaltes, und erspare an Arbeitslohn. Am besten baut man zwei Öfen mit dem Rücken aneinander. Auf den oberen Sohlen breitet man das Erz in doppelt so dicker Schicht wie auf den unteren aus, und läßt zwischen je zwei Posten kleine Lücken, um Vermischung zu verhindern. Es dauert drei bis vier Tage, bis ein Einsatz von oben nach unten gelangt. Das auf das Ziehen einer fertigen Post folgende Durchkrücken und Nachschieben dauert vier Stunden. Am sorgfältigsten muß das Fertigmachen, d. h. das Austreiben des letzten Schwefels an der heißesten Stelle des Ofens betrieben werden; dies dauert im günstigsten Falle anderthalb Stunden, meist drei bis vier, aber selbst sieben bis acht Stunden.

Man probiert, ob eine Probe bei Zusatz von Salzsäure noch H_2S ausgibt. Man kann mitunter die Entschwefelung auf 0,1 bis 0,2 Proz. treiben und soll jedenfalls nie 1 Proz. S darin lassen, außer bei kalkhaltigen Blenden, wo durch Gipsbildung 2 bis 3 Proz. S zurückbleiben kann. Normal zieht man in 24 Stunden vier Einsätze zu 450 bis 600 kg gerösteter Blende. 100 frische Blende geben durchschnittlich 85 Röste. Auf 100 kg geröstete Blende brauchte man Januar bis März 1891 im Durchschnitt 26,3 kg, April bis Juni 25,1 kg gute Steinkohle.

Hinter jedem Ofen befindet sich eine große Flugstaubkammer, die man alle paar Wochen reinigen muß. Der Flugstaub besteht meist aus Zinksulfat und Gips. Am weitesten wird Bleioxyd fortgerissen, sogar durch die zehn Cylinder einer Hargreaves-Anlage, die in Stolberg mit dem Röstofen verbunden ist, so daß es sich in den Tonvorlagen der darauf folgenden Salzsäurekondensation vorfand. Bei quecksilberhaltigen Blenden findet man dieses Metall in dem Schlamme der mit Blendeöfen verbundenen Schwefelsäurekammern, und es kann daraus durch Destillation gewonnen werden.

In Chem. Ind. 1899, S. 25 gibt Hasenclever neuere Tatsachen über

den Rhenania-Blendeofen an, der jetzt 4700 kg Blende in 24 Stunden mit zwei Mann pro Schicht abröstet. Nur bei armem Erze läßt man das Feuer um alle Muffeln herumspielen; meist wird das Erz in drei Muffeln übereinander geröstet, von denen nur die unterste und oberste von den Heizgasen bespült werden. Zwei Öfen sind mit dem Rücken aneinander gebaut. Um den Arbeitern Belästigung zu ersparen, ist zwischen zwei gegenüberliegenden Öfen ein Raum von $7\frac{1}{2}$ m Breite gelassen. Sechs solcher Öfen bedienen ein Kammersystem; ihre Zugkanäle sind dicht nebeneinander gebaut, um die Hitze zusammenzuhalten, bis sie vor dem Gloverturme zusammentreffen.

In Oker läßt man (1902) allen Schliech von den S. 68 beschriebenen Erzen durch ein 7 mm Sieb geben und röstet ihn in Rhenania-Röstöfen ab. Jeder Ofen nimmt 3,55 bis 5 Tons gewöhnliche Erze oder Kupferstein, je nachdem die Röstung auf 3 Proz. oder auf 7 Proz. Schwefel im Abbrand gehen soll; und von 3 bis 4,5 Proz. Spurstein, je nachdem 2 oder 6 Proz. im Abbrand bleiben soll.

In Freiberg (1902) wird der Rhenania-Ofen für Schliech und Graupen von Kiesen bis herunter auf 5 mm, für Blende, neuerdings auch für Steine und Speisen mit etwa 20 Proz. Schwefel, 25 Proz. Kupfer und 20 Proz. Blei benutzt. Für etwas schwefelreichere Erze werden drei direkt übereinander liegende Muffeln benutzt. Der Feuerzug geht unter den Boden der untersten Muffel, steigt am Ende dieser und entlang den Enden der zweiten und der obersten Muffel in die Höhe und kommt über das Deckgewölbe der letzteren zurück, so daß die Feuergase nur den Boden der untersten und die Decke der obersten Muffel heizen. Für ärmere Erze haben die Öfen nur zwei Muffeln, wobei die Feuergase sie sowohl unter dem Boden, über der Decke und zwischen beiden Muffeln hindurch bestreichen. Mit solchen Öfen, gleichviel ob mit zwei oder drei Muffeln, wird der Schwefel im Abbrand von Schwefelkies-Schliech auf 2 Proz. heruntergebracht, aus Kies-Graupen auf 3 Proz., aus Blende auf 1 Proz., aus Stein und Speise auf 5 Proz. Ein Ofen nimmt $3\frac{1}{2}$ bis 4 Tons in 24 Stunden und verbraucht etwa 600 kg Braunkohlen und 300 kg Steinkohle; die Arbeit geschieht durch zwei Mann pro Schicht von 12 Stunden.

Nach den 1902 durch Herrn R. Hasenclever empfangenen Nachrichten zieht man in den jetzt in Stolberg bestrichenen Öfen in 24 Stunden bis 8000 kg geröstete Blende aus, mit einem Kohlenaufwande von 14 bis 18 Proz. des gerösteten Erzes. Zur Bedienung braucht man vier Mann pro Schicht, zwei auf jeder Seite. Die Blende muß auf 2 mm Korngröße im Maximum gemahlen sein. Bei nicht kalkigen Blenden bleibt 0,5 bis 1 Proz. Schwefel am Röstprodukt, bei kalkigen entsprechend mehr. Das Erz wird erst dann als fertig geröstet betrachtet, wenn eine gepulverte Probe, in einem Kölbchen mit Salzsäure behandelt, darüber gehaltenes Bleipapier nicht mehr bräunt. Wenn sich einmal Sulfate bilden (abgesehen von Calciumsulfat), was hauptsächlich bei zu kaltem Ofengehalt nach Unterbrechung durch Sonn- und Feiertage auftritt, so ist deren vollständige Wiederzersetzung im Ofen ausgeschlossen.

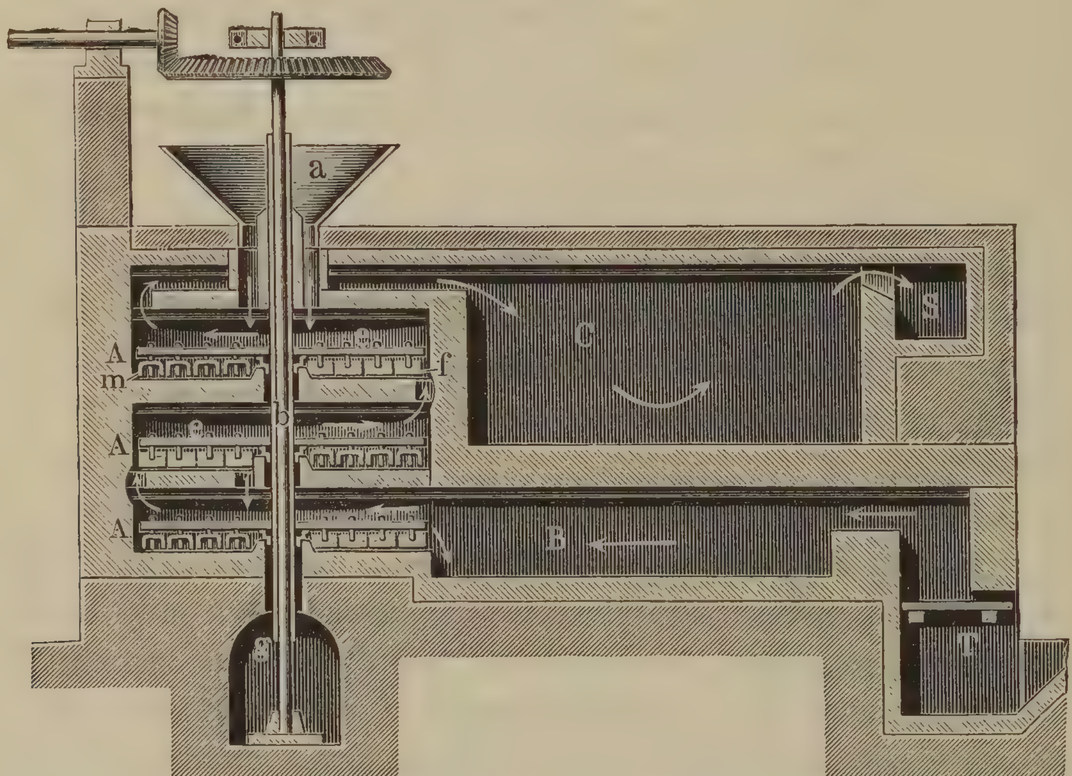
Bémelmans (Deutsch. Pat. Nr. 76775) beschreibt einen Röstofen, in dem gleichzeitig Schwefelkies und Blende in getrennten Abteilungen geröstet

werden, wobei der aus den Kiesen, eventuell unter Zumischung von Kohle erhaltene Schwefeldampf benutzt wird, um aus der (nicht mit Kohle zu mischenden) Blende Arsen, Antimon und Phosphor in Gestalt von flüchtigen Schwefelverbindungen auszuscheiden.

Michel Perret (Deutsch. Pat. Nr. 37 842) hat seinen bekannten Ofen zur Verbrennung von staubförmigem Brennmaterial für die Abröstung von Blende ohne Vermischung der Röstgase mit den Feuergasen abgeändert. Das dabei angewendete Prinzip ist demjenigen von Eichhorn und Liebig sehr ähnlich; ebenso wie das des Ofens von Grillo (Deutsch. Pat. Nr. 28 458).

Auch mechanische Blenderöstöfen sind mehrfach konstruiert worden. Der von Haas patentierte Ofen (Deutsch. Pat. Nr. 23 080) ist demjenigen von Macdougall (S. 296) sehr ähnlich, nur sind die einzelnen Kammern nicht durch einfache Ziegelgewölbe, sondern mittels eines Kohlenfeuers geheizte Hohlkanäle getrennt. Mechanische Rührer befördern das Erz von der obersten

Fig. 118.



Etage auf drei tiefere, und schließlich auf die Sohle eines Flammofens, wo die letzte Abröstung stattfindet.

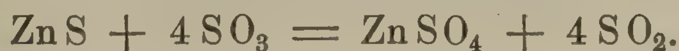
Ein mechanischer Ofen von Hegeler (in gutem Betriebe von mir selbst in der Fabrik des Erfinders zu La Salle in Illinois beobachtet) kombiniert den Eichhorn-Liebig-Ofen mit ähnlichen Rührvorrichtungen, wie sie der Spence-Ofen für gewöhnlichen Pyrit zeigt (S. 303). Man röstet darin in 24 Stunden 35 bis 40 Tons 28 Proz. Blende ab. Derselben Klasse, aber mit größeren Abweichungen, gehört ein Muffelofen mit mechanischem Rührwerk der Chemischen Fabrik Rhenania (Deutsch. Pat. Nr. 61 043) an, der übrigens nie ausgeführt worden ist.

Die von der Société Vieille Montagne patentierten mechanischen Blendeöfen (Deutsch. Pat. Nr. 24 155 und 36 609) sind die einzigen, welche bisher von dieser Klasse in Europa dauernd angewendet werden (seit 1883). Ihre Konstruktion erhellt aus Fig. 118. Der Ofen zeigt mehrere kreisförmige

Röstsohlen übereinander, *AA*, an die sich der eigentliche Calcinierraum *B* schließt. Die gemahlene Blende wird durch den Trichter *a* mittels Speisewalzen eingetragen, fällt durch einen Kanal auf den obersten Herd und gelangt allmählich nach unten und nach *B* hinein. Die auf dem Roste *T* brennende Flamme streicht erst über *B*, dann über die kreisförmigen Herde *AA*, in die Staubkammer *C* und den Abzugskanal *S*. Das Umrühren wird durch die senkrechte Welle *b* und Querarme *e*, *e* bewirkt; die Stopfbüchsen sind mit Asbest gedichtet. Die Welle *b* spielt in einem Rohre *g* und die zwischen beiden aufsteigende Luft dient zur Kühlung. Die Arme *e*, *e* tragen gezahnte Rührkrücken *m* in radialer Stellung und schräge, gerade Krücken *f*, welche das Erz je nach Bedarf vom Umfang nach der Mitte oder umgekehrt bewegen und schließlich nach dem Herde *B* schaffen. [Diese Öfen brauchen viel Reparaturen und machen viel, die Säure verunreinigenden Flugstaub; sie werden nach Auskunft aus 1902 allmählich wieder durch Muffelöfen mit Handbetrieb ersetzt.]

Verbindungsform des Schwefels in abgerösteter Blende. Jensch (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 50) zeigt durch Analysen, daß der Schwefel hierin größtenteils als Schwefeleisen enthalten ist, und beim Abrösten auf 2 Proz. Schwefel schon gar kein Schwefelzink mehr vorhanden ist, so daß es gar nicht nötig sei, die Röstung auf 0,5 Proz. zu treiben, wie es oft verlangt wird.

Behandlung von gemischten, zinkblendehaltigen Erzen. Hart (Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 544) schlägt vor, solche Erze in einer Sulfatschale mit Schwefelsäure zu behandeln, darauf, nachdem die Masse breiig geworden ist, sie in dem anstoßenden Muffelofen abzurösten und sämtliche Gase in die Bleikammern zu leiten. Das Zink bleibe im Rückstande als Zinksulfat, welches durch Auslaugen von dem Rückstande getrennt und als Kristalle gewonnen werden könne. Die Reaktion sei vermutlich:



$$ZnS + 4\,SO_3 = ZnSO_4 + 4\,SO_2.$$

Man könne das Zinksulfat auch zum Anreichern von armen Zinkerzen verwenden, deren Schwefel beim Rösten durch den Sulfatsauerstoff leichter oxydiert werde.

Die zur Röstung gewöhnlicher Kupfer- und Bleierze dienenden Öfen, soweit sie nicht schon S. 253 und 269 erwähnt sind, können nicht in diesem Werke beschrieben werden, da sie in das Gebiet der eigentlichen Metallurgie gehören und nur ausnahmsweise die Gase aus ihnen in Bleikammern verarbeitet werden, um sie los zu werden. Wir führen hier nur einige neuere Versuche zur Darstellung brauchbarer Gase in diesen Fällen an.

Huntington und Heberlein (Engl. Pat. Nr. 8064, 1896; Nr. 3795, 1897) erzielen aus Bleierzen SO_2 durch eine eigenartige Behandlung, die kaum zur Verwertung derselben in Bleikammern führen kann.

Sébillot (Engl. Pat. Nr. 21 616, 1898) bringt kupferige und andere Schwefelerze, gemischt mit Brennmaterial, in einen mit Gebläse versehenen Ofen. Die Gase treten von da in eine mit Koks, Bimsstein oder einem passenden Metalloxyde gefüllte Kammer, wo sie mit Luft und Dampf behandelt

werden und aus ihnen Schwefelsäure dargestellt wird. Wir kommen hierauf im 11. Kapitel zurück.

5. Öfen für Abröstung von Gasreinigungsmasse.

Man laugt meist die gebrauchte Gasreinigungsmasse aus, um die Ammoniaksalze zu gewinnen, und unterwirft sie häufig auch noch einer Behandlung zur Gewinnung von Ferrocyan- und Rhodansalzen. Dies ist übrigens entschieden nötig, um den Bleikammerprozeß nicht zu stören. Jedenfalls wird der darin im freien Zustande enthaltene Schwefel, der zuweilen 50 Proz. der Masse ausmacht, schließlich verbrannt und in Schwefelsäure umgewandelt. Zuweilen geschieht dies in gewöhnlichen Schwefelöfen (S. 230 ff.), aber in solchen kann man den Gasschwefel kaum vollständig ausbrennen, und verliert viel davon in den Rückständen. Gewöhnlich verbrennt man ihn in Öfen, welche dem Malétraschen Plattenofen ganz ähnlich sehen, wie sie in Fig. 119 gezeigt sind (Hills Ofen). Hier ist jede Kammer etwa 3 m lang, 0,5 m breit und 0,225 m tief. Auch Macdougalls (S. 296) und Herreshoffs (S. 301) mechanischer Ofen (Fig. 103 bis 105) ist für diesen Zweck verwendet worden. Cowens Ofen (Fig. 120 u. 121) besteht aus einer Reihe von tönernen Gasretorten und ist ohne weitere Erklärung verständlich. Es sollen andere Fabriken den Gasschwefel in Öfen mit sehr engen Roststäben verbrennen, was aber nicht so vorteilhaft scheint.

Fig. 119.

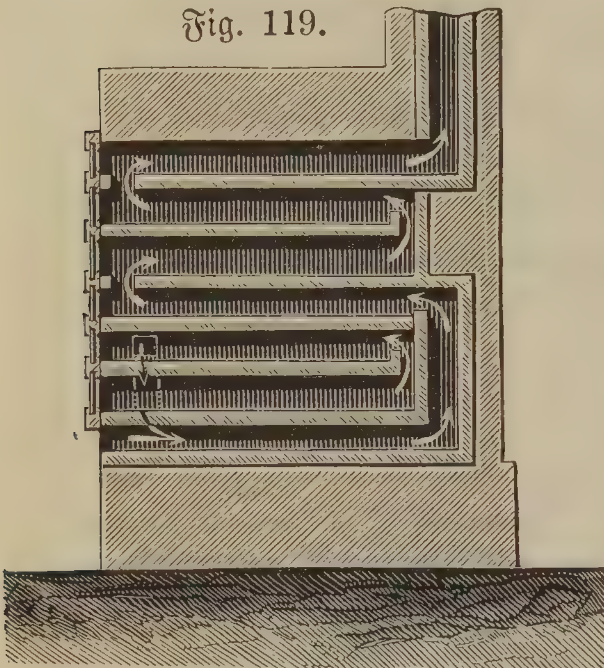


Fig. 120.

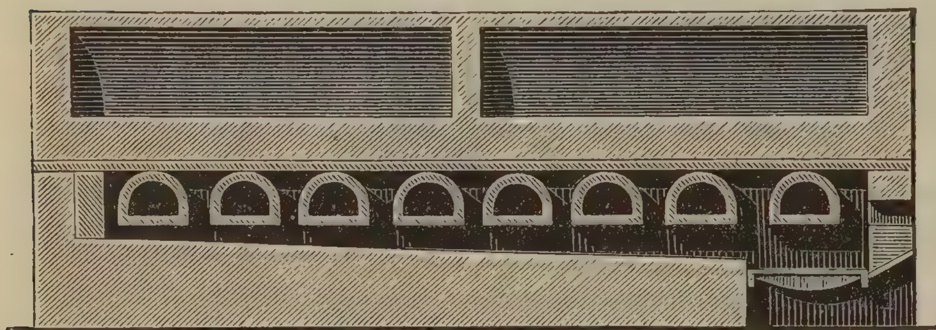
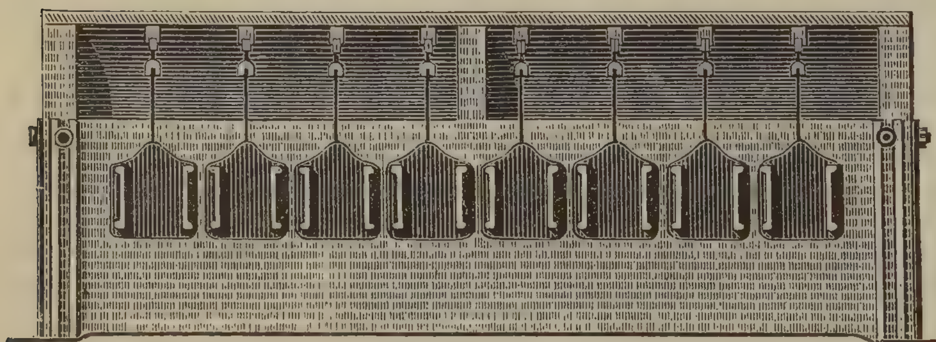


Fig. 121.



Zuweilen wird die Masse in Ziegelform gebracht und in Stückkiesöfen gebrannt; sie brennt dann gut aus und die Asche fällt ohne weiteres durch die

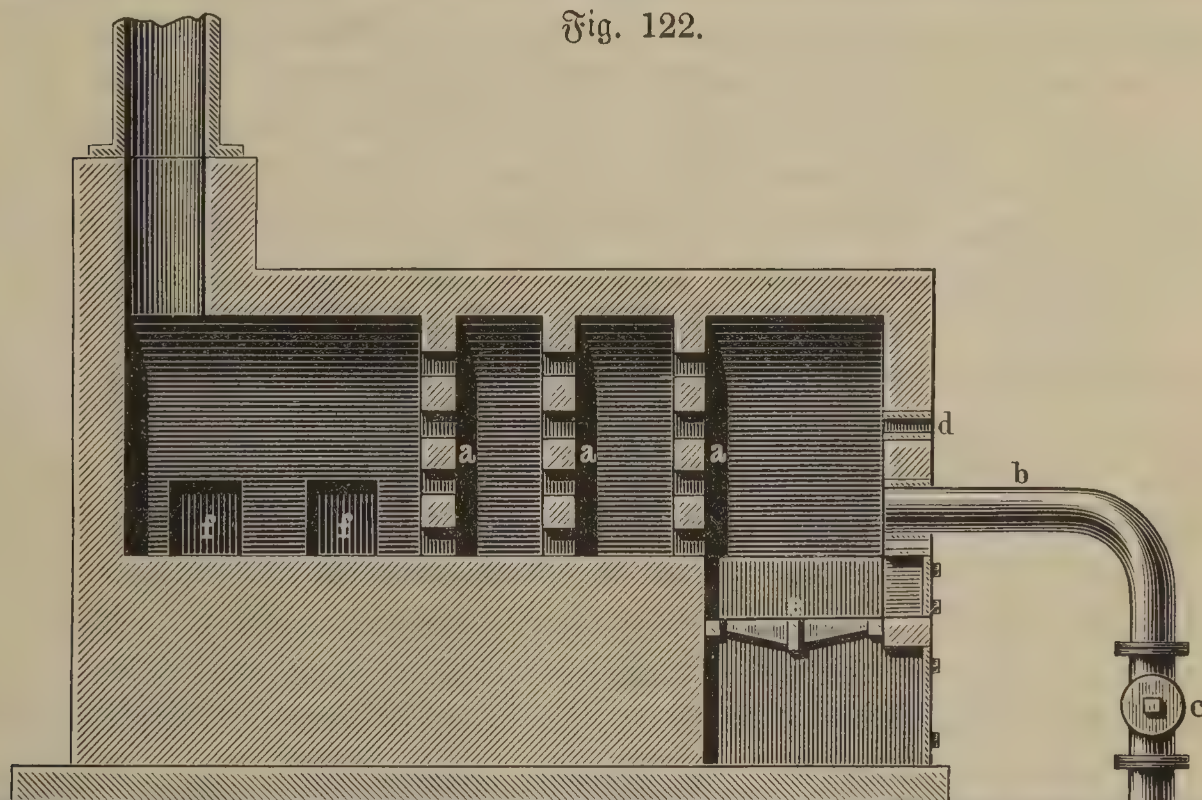
Roste hindurch, die man dabei möglichst wenig schütteln muß. Doch ist dieses Verfahren nicht so gut, wie die Verbrennung in Plattenöfen.

Die englische Sodafabriksinspektion (Alkali Report No. 38, p. 97) empfiehlt, die (stets noch schwefelhaltigen und daher an der Luft SO_2 ausgebenden) Rückstände von der Verbrennung des Gasschwefels nicht vorn durch die Arbeitstüren auszuziehen, sondern sie in rückwärts angebrachte, mit Schiebern versehene Kammern zu stoßen, wo sie auskühlen können. Auch sollte man die Gase erst durch längere, heiße Kanäle streichen lassen, um die salpeterfressenden Bestandteile [Teer und Ammoniak] zu zerstören.

6. Öfen für Verbrennung von Schwefelwasserstoff.

Meist sind diese von sehr einfacher Art. Wie man aus Fig. 122 ersieht, bestehen sie aus einer mit mehreren Anprallwänden *a a* versehenen gemauerten Kammer. Das (fast immer mit einer großen Menge von indifferentem Gase, hauptsächlich Stickstoff, gemengte) Schwefelwasserstoffgas tritt durch ein Guß-

Fig. 122.



eisenrohr *b*, mit Regulierungsventil *c*, ein. Die Luft strömt zum Teil rings um *b*, zum Teil durch eine besondere, mit Regulierungsschieber u. dergl. versehene Öffnung *d* ein. Die durch die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs erzeugte Hitze ist vollkommen ausreichend, um die Temperatur der Kammer auf Rotglut zu erhalten, so daß das Gas sich immer wieder von neuem entzündet, wenn die Flamme durch einen Zufall ausgegangen ist. Dies wird durch die Anprallwände *a*, *a* befördert, welche sowohl zur Aufspeicherung von Hitze für den eben erwähnten Zweck, als auch zur besseren Mischung und Verbrennung der Gase dienen. Der (mit glühendem Koks bedeckte) Rost *e* wird nur bei

Gasen von sehr unregelmäßiger Zusammensetzung gebraucht, wie sie z. B. bei der Sättigung der Gase aus Ammoniakblasen durch Schwefelsäure entstehen; besonders zum Wiederanzünden des Gases nach Stillständen. Bei regelmäßig zusammengesetzten und verhältnismäßig reichen Gasen, wie bei denen von Chances Schwefelregeneration, ist der Rost *e* ganz überflüssig, da sich diese Gase wie Leuchtgas entzünden lassen und fortbrennen. Die Türen *f f* dienen zum Einführen von Salpetertöpfen, wo man es nicht vorzieht, dafür eine rationellere Einrichtung anzuwenden (Kap. 5). Als Dimensionen der Kammer kann man 3 bis 4 m Länge, 1,2 bis 1,5 m Breite und 0,9 m Höhe annehmen. Man kann auch Schwefelsäurekonzentrationspfannen darauf setzen, und wird selbst dann noch genug Hitze in den Gasen zum Betriebe eines Gloverturmes übrig haben. Bei einigermaßen sorgfältiger Regulierung des Luftzutritts tritt nie eine Sublimation von Schwefel ein. Ein besonderer Vorteil der Verbrennung von Schwefelwasserstoff ist der, daß dies ein vollkommen kontinuierlicher Vorgang ist, ein Gegensatz zu den nie fehlenden Schwankungen bei der Verbrennung von Rohschwefel oder Kiesen, selbst bei regelmäßiger Abwechselung in der Beschickung der Öfen. Der Luftzutritt braucht daher nur ein für allemal reguliert zu werden, die Prozentigkeit der SO_2 im Röstgase ist immer dieselbe, der Kammerprozeß ist viel regelmäßiger als mit Rohschwefel oder Kies, und der Salpeterverbrauch ist daher kleiner. Alles dies kann freilich nur bei Gasen von konstanter Zusammensetzung eintreten, wie sie z. B. das Chance-Verfahren liefert, während bei Gasen von sehr wechselnder Zusammensetzung, wie es die der Ammoniakfabriken sind, das Gegenteil von alledem eintritt.

Man hat in einigen der den Schwefelwasserstoff aus dem Chanceschen Verfahren verbrennenden Fabriken gefunden, daß man mehr Salpeter als beim Brennen von Schwefelkies brauchte, während in anderen eine Ersparnis bemerkt wurde. Augenscheinlich war im ersten Falle der Schwefelwasserstoff nicht von genügend guter Beschaffenheit, jedenfalls ungleich im Prozentgehalt und vielleicht sogar kohlensäurehaltig, so daß der Kammerprozeß gestört wurde. Zuweilen hat man unvollständige Verbrennung beobachtet, wobei sich Schwefel im Gloverturm oder gar in den Kammern ablagerte; aber dies kommt augenscheinlich nur bei nachlässiger Arbeit vor, und tritt bei gehöriger Sorgfalt nie auf.

Lombard beschrieb 1886 (Monit. Scient. 1889, p. 1231) einen Plattenofen für Schwefelwasserstoff, bestehend aus zwei getrennten Abteilungen, 2,3 m tief im Lichten. Es sind vier Etagen von 2 m Länge und 0,4 m Breite vorhanden, jede aus vier Tonplatten bestehend. Die oberste Platte ist mit vielen Löchern versehen und nimmt die ganze Länge und Breite des Ofens ein; die anderen Platten sind nicht gelocht und lassen an abwechselnden Seiten Öffnungen von $0{,}3 \times 0{,}4$ m für die Gase. Jeder Ofen hat unten vier Brenner für H_2S und zwei Luftröhren, zusammen drei Reihen bildend, von denen die Luftröhren die mittlere einnehmen. Die Brenner bestehen aus Tonröhren von 2 m Länge, 4 cm lichter Weite und 10 mm Wandstärke, welche auf zwei Drittel ihrer Länge in den Ofen hineinragen und oben mit Löchern oder Schlitzen zur Verteilung des Gases versehen sind. Vorn sind sie durch ein gußeisernes Rohr mit Regulierungshahn verbunden. Das Luftrohr ist 6 cm weit und mit einem

eisernen Drehringe zur Regulierung des Zutritts versehen. Die Röstgase treten in einen 45 × 60 cm weiten Zug auf der Decke des Ofens, dann in eine kleine Staubkammer und dann in einen Gloverturm. Gesamthöhe 1,77 m. Der Druck des Gases ist = 4 cm Wasser. Der Ofen soll sehr gut arbeiten.

Simpson und Parnell (Engl. Pat. Nr. 14711, 1886) regulieren den Luft- und Gaszutritt in bestimmten Verhältnissen, um entweder freien Schwefel oder SO_2 zu erhalten, indem sie zwei Gefäße, jedes mit Ein- und Auslaßventil versehen, anwenden. Beide Gefäße werden gleichzeitig durch eine selbsttätige Vorrichtung gefüllt und entleert, wobei die beiden Gefäße so miteinander arbeiten, daß das in das eine ein- und daraus austretende Gas in bestimmtem Verhältnisse zu der in das andere eintretenden und daraus entweichenden Luft steht. (Eine solche Vorrichtung kann für die Produktion von freiem Schwefel aus H_2S sehr günstig sein, ist aber wohl unnötig kompliziert, wenn das H_2S nur zur Schwefelsäurefabrikation dienen soll, wobei ja ein Luftüberschuß notwendig ist.)

Über die nur zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs, ohne Verwertung der SO_2, dienenden Vorrichtungen vergl. S. 323.

7. Verfahren zur Absorption von schwefliger Säure aus Hüttenrauch, Feuergasen u. s. f.

Die Unschädlichmachung des sauren Hüttenrauches von metallurgischen und anderen Operationen bietet besondere Schwierigkeiten dar, wenn der Gehalt der Gase an Säure so gering ist, daß ihre Verwertung durch Kondensation oder durch Umwandlung in Schwefelsäure nicht mehr tunlich erscheint, d. h. wenn ihr Gehalt unter 4 Vol.-Proz. SO_2 sinkt. Der durch Hüttenrauch verursachte Schaden ist schon S. 127 ff. beschrieben worden.

Eine Aufzählung der vor einer Reihe von Jahren zu Stolberg gemachten Versuche zur Beseitigung des Hüttenrauches ist von R. Hasenclever gemacht worden (Fischers Jahresb. 1881, S. 173; vergl. auch S. 309). Die betreffenden Verfahren werden weiter unten beschrieben werden; sie haben das gemein, daß sie alle zu viel kosten und ihren Zweck kaum je genügend erreichen.

Am weitgehendsten ist die Aufgabe, die ungeheuren Mengen des in gewöhnlichen Feuerungsgasen (Rauchgasen) entstandenen Schwefeldioxyds zu bewältigen, aber diese ist kaum je ernstlich an die Hand genommen worden, da die Kosten und die Unbequemlichkeiten jedes für diesen Zweck denkbaren Verfahrens bisher ganz unerträglich erschienen sind; auch wird dies wohl in absehbarer Zukunft nicht anders sein. Das einzige praktisch brauchbare Mittel in diesem Falle, wie auch in vielen Fällen bei Hüttenrauch, ist die Verdünnung der Gase mit großen Luftmengen, indem man hohe Kamine errichtet und die Gase hoch über der Erdoberfläche in die Luft ausströmen läßt. Man hat solche Schornsteine bis zu 130 m Höhe gebaut. Im Falle der Salzsäure haben sie ihren Zweck durchaus verfehlt (vergl. Bd. II); bei schwefliger Säure ist die Verdünnung mit Luft wirksamer. Freytag nimmt an (allerdings einigermaßen willkürlicherweise), daß Rauch nur dann unschädlich ist, wenn er nicht über 0,003 Vol.-Proz. SO_2 enthält; da aber z. B. in Bleihütten der Gehalt an SO_2 im Haupt-

kanal, wo sich alle Feuer- und Rauchgase mischen, selten über 0,1 Proz. steigt, so wird, wenn diese Gase erst in einer Höhe von 60 m oder darüber oberhalb des Pflanzenwuchses in die äußere Luft entweichen können, wohl meist eine solche Verdünnung derselben eintreten, daß sie keinen Schaden mehr anrichten. Dies kommt daher, daß sich Schwefeldioxyd ziemlich gleichmäßig in der Luft verteilt, während Salzsäure, Schwefelsäure und Salze, welche sichtbare Nebel bilden, gewöhnlich den Boden in wenig zerstreutem Strome erreichen und daher selbst durch sehr hohe Kamine nicht unschädlich gemacht werden können. In der Tat ist dies die einzige Erklärung dafür, daß die enormen Mengen von Schwefeldioxyd, die an manchen Orten von Bleihütten, Zinkhütten, Glashütten u. s. w. in die Luft geschickt werden, nicht schon längst alles Pflanzenleben ringsherum zerstört haben, was doch notorisch nur in vereinzelten Fällen eingetreten ist. Aber da solche Fälle eben doch vorkommen und die Anforderungen der Gesundheitsbehörden immer strenger werden, so kann man die Abführung des Hüttenrauches durch hohe Kamine nicht als eine endgiltige Lösung der Schwierigkeit ansehen, selbst da, wo es sich nur um Schwefeldioxyd handelt, um so weniger, als bei Regenwetter die aus den höchsten Kaminen entweichenden Säuren in ziemlich konzentriertem Zustande auf den Boden gelangen können.

Wislicenus und Isaachsen (D. R.-P. Nr. 124990) haben vorgeschlagen, die gewöhnlichen Rauchgase so weit zu verdünnen, daß die in ihnen enthaltene Säure unschädlich wird. Man soll dies dadurch erreichen, daß man inmitten des Schornsteins einen zweiten, niedrigeren Schornstein aufführt, der mit auf- und absteigenden Röhren gefüllt ist. In diesen inneren Kamin wird Luft eingeführt, die teils oben, teils durch die auf- und absteigenden Röhren entweicht und sich dabei innig mit den Rauchgasen mischt. [Dieses Verfahren dürfte in der hier beschriebenen Form nur ausnahmsweise durchführbar sein; doch wird in England in der Tat zuweilen eine Verdünnung von Hüttenrauch durch gewöhnliche, am Fuße des Schornsteins eingelassene Luft bewerkstelligt, um auf das gesetzliche Maximum des SO_2-Gehaltes zu kommen; vergl. Alkali Report No. 38, p. 76.]

Die Verwertung der bei der Glasfabrikation mit Glaubersalz abfallenden schwefligen Säure in der Schwefelsäurefabrikation ist von O. Schott vorgeschlagen worden (Dingl. polyt. Journ. **221**, 142). Der Schwefelgehalt der Gase soll noch dadurch vermehrt werden, daß man in dem Glassatze den Kalk nicht, wie gewöhnlich, als Calciumkarbonat, sondern als Gips einführt, wobei auch noch der Schwefel des Gipses als Schwefeldioxyd gewonnen würde. Man soll Glaubersalz, Gips und Kohle mit Kieselsäure in den passenden Verhältnissen mischen und das Gemenge entweder in Muffelöfen oder vielleicht in geneigt liegenden elliptischen Tonhäfen bis zur hellen Rotglut erhitzen, bis das Schwefeldioxyd ausgetrieben ist. (Nach Scheurer-Kestner, Compt. rend. 1892, **114**, 296, würde bei diesem Vorgange primär freier Schwefel, und erst durch dessen Verbrennung SO_2 entstehen.) Der gesinterte Rückstand von Natrium- und Calciumsilikat solle zerkleinert und als „Rohglas“ an die Glashütten abgegeben, dagegen sollen die Gase in Blei-

kammern geleitet und auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Dieses Verfahren dürfte bei seiner (wohl kaum praktisch versuchten) Einführung in die Praxis sehr großen technischen Schwierigkeiten begegnen, und ist namentlich die Verwertung von so verdünnten, mit sehr viel Kohlensäure gemischten Röstgasen faktisch bis jetzt unmöglich. Es muß daher auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Thirion (Franz. Pat. 28. Febr. 1874; Fischers Jahresber. 1875, S. 391) macht ebenfalls den Vorschlag, Sulfat mit Kohle und Kieselsäure zu erhitzen, wodurch ein Gemisch von Schwefeldampf, Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd entwickelt wird. Das Natriumsilikat soll durch Kohlensäure in Soda verwandelt, oder wie es ist verwendet werden. (Für Fabrikation von freiem Schwefel oder Schwefelsäure ist dieser Vorschlag augenscheinlich ganz aussichtslos.)

Wir geben nun eine Zusammenstellung der verschiedenen Verfahren zur Behandlung des eigentlichen Hüttenrauches mit besonderer Rücksicht auf die Entfernung von SO_2 und SO_3. Für Einzelheiten müssen wir auf die im Text angeführten Quellen und auf eine Monographie von C. A. Hering: „Die Verdichtung des Hüttenrauches" (Stuttgart 1888) und Schnabel, Metallhüttenkunde, II, 58 ff. verweisen; ferner auf Jurischs „Luftrecht", Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 393.

Kondensation durch Wasser scheint das einfachste und nächstliegende Verfahren zu sein, wenn man an die große Löslichkeit der Schwefligsäure und Schwefelsäure in Wasser denkt. Aber dieses Verfahren ist in Wirklichkeit nur dann durchführbar, wenn die Menge der Säure nicht allzu gering ist; verdünnter Hüttenrauch läßt sich nur mit Anwendung von verhältnismäßig ungeheuren Wassermengen auswaschen, und merkwürdigerweise ist die Kondensation von SO_3 auf diesem Wege noch schwieriger als diejenige von SO_2. Ganz sicher kann man die Verdichtung durch Wasser nur dann mit ökonomischem Vorteil betreiben, wenn die Gase ohnehin konzentriert genug sind, um sie in Bleikammern in Schwefelsäure umzuwandeln; es liegt daher im Interesse der Hüttenwerke, ihre Prozesse in solcher Art zu führen, daß die Säuren möglichst wenig mit indifferenten Gasen verdünnt werden. Wenn der Gehalt an SO_2 4 Vol.-Proz. erreicht, so kann man sie nach dem Hänisch-Schröderschen Verfahren behandeln (s. u. S. 328 ff.), oder kann sie in Schwefelsäure umwandeln; bei diesem Gehalte wird man freilich kaum Gewinn ernten, und sich mit Unschädlichmachung der Gase begnügen müssen. Wo aber noch weniger als 4 Proz. SO_2 in den Gasen vorkommt, da wird an ihre nützliche Verwertung kaum zu denken sein; die dünnen sauren Flüssigkeiten, die man durch Waschen des Rauches erhält, muß man fortlaufen lassen, was aber in den meisten Fällen nur einen neuen Übelstand ergibt und zu Konflikten mit den Behörden führt; auch kann man dann die SO_2 und SO_3 nicht vollständig aus den Gasen entfernen, und die Übelstände werden nur vermindert, aber nicht aufgehoben.

Auf alle Fälle muß man die Berührung des Absorptionswassers mit den sauren Gasen so innig wie möglich machen. Die für Salzsäure konstruierten und im 2. Bande zu beschreibenden Kondensationsapparate eignen sich nur für stärkere Gase; die schwach sauren Gase, die man hier behandeln muß, verlangen besondere Mittel, wie Schaufelräder oder andere einen Schaum verursachende

Apparate, welche teuer in der Anlage und Unterhaltung, und doch von unvollkommener Wirkung sind.

Haworth (U. S. P. 268793, von 1882) will die aus Bleihütten entweichende SO_2 in Wasser absorbieren, durch Kochen wieder austreiben und in Bleikammern in Schwefelsäure umwandeln [was jedenfalls viel zu teuer ist.]

Statt Wasser verwenden Freytag (Deutsch. Pat. Nr. 9969, 14928, 15546) und Hasenclever (Deutsch. Pat. Nr. 17371) ziemlich konzentrierte Schwefelsäure in einem gewöhnlichen großen Koksturm. Diese hält Schwefelsäureanhydrid besser als Wasser zurück, so daß in manchen Fällen die Kosten des Verfahrens durch den Gewinn an Schwefelsäure gedeckt werden. Auch SO_2 wird teilweise zurückgehalten, aber nur dann, wenn die Gase gut abgekühlt worden waren. Die Notwendigkeit, dies auszuführen und auch den Flugstaub vorher zu beseitigen, was zuweilen nicht leicht ist, bildet einen großen Nachteil dieses sowohl wie der meisten anderen ähnlichen Verfahren. Freytags Verfahren, welches im besten Falle nur den kleineren Teil der schädlichen Gase des Hüttenrauches beseitigte, ist ziemlich bald wieder eingestellt worden (Hänisch und Schröder, Chem. Ind. 1884, S. 118).

Die Absorption der Säuren durch Ätzkalk, meist in Form von Kalkmilch, ist eines der ältesten und bei richtiger Ausführung noch immer eines der besten Mittel zur Beseitigung des Hüttenrauches. Wo die Menge der Säuren nur gering und die Hauptfabrikation sonst rentabel ist, kann dieses Verfahren noch jetzt angewendet werden, und entfernt bei richtiger Handhabung die Säure so gut wie vollständig. Die Kalkmilch muß mit den Gasen in fein verteiltem Zustande zusammentreffen, entweder indem man sie in passend eingerichteten Türmen herabfließen läßt, oder indem man sie durch Schaufelräder u. dergl. in einen Schaum verwandelt (Rayner und Crookes, Engl. Pat. Nr. 2678, 1875). Daß man hierdurch selbst bei großen Mengen von SO_2, wie sie beim Rösten der Blende entweichen, zum Ziele kommt, hat sich in Oberschlesien im großen herausgestellt (Bernoulli, Fischers Jahresber. 1880, S. 184). Aber leider sind die Kosten dieses Verfahrens da, wo große Gasmassen zu bewältigen sind, sehr hoch, ganz besonders deshalb, weil lange nicht aller Kalk ausgenutzt werden kann, und die Versuche, dabei doppeltschwefligsauren Kalk zu machen (Hasenclever, Deutsch. Pat. Nr. 10710), sind erfolglos geblieben (vergl. Chem. Ind. 1884, S. 118).

Nach Jensch (Fischers Jahresber. 1889, S. 321) enthält der sich in den Kalkmilchtürmen bildende Absatz so viel Kalk, daß man ihn immer wieder verwenden kann und zuletzt ein Produkt mit 37,7 Proz. CaO, 38,4 SO_2, 2,8 SO_3, 4,2 CO_2 u. s. w. erhält, welches sehr gut als Zusatz zu tierischem Dünger behufs Fixierung des Ammoniaks verwendet werden kann, in welcher Beziehung er gleichwertig mit Gips ist.

Cl. Winkler und andere Beobachter haben gefunden, daß Schwefeldioxyd in Rauchgasen viel schädlicher für den Pflanzenwuchs ist, wenn zugleich viel Wasserdampf zugegen ist, z. B. in Ziegelofengasen. Spitta (D. R.-P. Nr. 110388) will SO_2 und Wasserdampf gleichzeitig dadurch absorbieren, daß er die Gase in mehreren Zügen auf- und abführt, in welche von oben staub-

förmiges Kalkhydrat eingeblasen wird. Unten wird dann das gebildete Calciumbisulfit entfernt.

Egestorffs Salzwerke (D. R. P. Nr. 70896) beschreiben einen sehr wirksamen Apparat, bestehend aus einer Reihe von Kammern mit geneigten Böden, die mit Sammelbecken in Verbindung stehen. Die alkalische Absorptionsflüssigkeit wird nach dem Abfließen immer wieder aufgepumpt und durch Zerstäuber mit den Gasen in Berührung gebracht.

Kalkstein ist viel billiger als Ätzkalk, und ist beinahe ebenso wirksam, wenn man ihn in richtiger Weise anwendet, d. h. die sauren Gase mit einer großen Oberfläche von Kalkstein in Berührung bringt und es verhindert, daß diese Oberfläche sich mit einer Kruste von Sulfit bedeckt, indem man sie fortwährend mit Wasser abspült. Cl. Winkler hat zu diesem Zwecke eine besondere Einrichtung konstruiert (Deutsch. Pat. Nr. 7174), welche in der Schneeberger Ultramarinfabrik ihren Zweck vollkommen erfüllte. Sie besteht aus drei gemauerten, mit Kalkstein gefüllten Kammern, bedeckt mit hölzernen, vielfach durchlöcherten Deckeln, durch welche fortwährend Wasser auf den Kalkstein auffließt. Die Absorption der SO_2 ist ausgezeichnet, aber da jedes Kilogramm Schwefel 3 kg Kalkstein erfordert und an eine Nutzbarmachung der Laugen nicht zu denken ist, so kommt auch dieses Verfahren für Hüttenzwecke meist noch zu teuer.

Kalksteintürme werden häufig bei der Ammoniumsulfatfabrikation angewendet, um den beim Auffangen der Gase in Schwefelsäure entweichenden Schwefelwasserstoff nach Verbrennung zu SO_2, das dann in Kalksteintürmen zurückgehalten wird, unschädlich zu machen. Dies wird häufig in den Berichten der englischen Alkali-Inspektoren erwähnt, und im 36. Berichte (für 1899) S. 25 f. gibt der Generalinspektor Carpenter folgende Anweisung zur richtigen Ausführung dieses Verfahrens. Man muß in den Verbrennungsöfen genügenden Zug herstellen, sei es durch Saugung hinter dem Turme oder durch schwachen Überdruck (Injektor) im Ofen, um Sublimation von Schwefel zu vermeiden. Die Gase müssen vor und hinter dem Ofen gut gekühlt werden [vorher, um den die Verbrennung hindernden Wasserdampf zu kondensieren, nachher aus dem gleich zu erwähnenden Grunde], anfangs in Gußeisenröhren, dann, wenn Kondensation von Flüssigkeit eintritt, in Bleiröhren. Wenn die Gase mit über 38° in den Turm eintreten, so bildet sich viel Gips, der den Kalkstein mit einer Kruste überzieht. Die Kalksteintürme soll man nicht aus Gußeisen bauen [an so ein Material kann wirklich nur ein englischer Gasingenieur denken!], sondern aus mit Feder und Nut verbundenen Holzbohlen, oder aus Mauerwerk und Zement. Die Wasserspeisung sollte bei Kalkstein gleichzeitig kontinuierlich und periodisch (durch Schaukeltröge) erfolgen. Bei Anwendung von Kreide kann man mit häufig erfolgender Schaukeltrogwirkung auskommen (vergl. die weit besseren, heutzutage bei Gay-Lussac- und Glovertürmen üblichen Methoden im 6. Kapitel).

Precht (Deutsch. Pat. Nr. 17100) verwendet zur Absorption der SO_2 aus Gasgemischen entweder Magnesiahydrat oder Tonerdehydrat, vorzugsweise das erstere. Man breitet es entweder auf Horden aus, unter Be-

feuchtung mit Wasser, oder bringt es im Zustande von Milch mit den vorher auf 100° abgekühlten Gasen zusammen, entweder in einem mit mechanischem Rührwerk versehenen Apparate, oder in einem Turme nach Art der Freiberger Türme zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen durch Schwefelwasserstoff (s. Kap. 10). Es bildet sich ein kristallinischer Niederschlag von Magnesiumsulfit und eine Lösung von Magnesiumsulfat. Beim Erhitzen des Magnesiumsulfits auf 200° spaltet sich die SO_2 ab und kann als solche kondensiert oder in Schwefelsäure verwandelt werden, während Magnesia, mit etwa 3 Proz. Magnesiumsulfat, zurückbleibt. Man erhitzt den Rückstand mit Kohle und verwandelt ihn dadurch ganz in MgO, während das entweichende Gemenge von SO_2 und CO_2 in Bleikammern nutzbar gemacht werden kann [?]. M. Lyte beschreibt dieses Verfahren mit Zeichnungen im einzelnen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 165). Es soll mehrfach angewendet worden sein, ist aber augenscheinlich im allgemeinen nicht vorteilhaft genug.

Tonerde ist in Prechts Patent eingeschlossen, ist aber nicht so wirksam wie Magnesia. Man hat zuweilen die sauren Gase durch Schichten von Tonschiefer streichen lassen, um schwefelsaure Tonerde zu bilden, aber dieses Verfahren hat augenscheinlich nur lokale Anwendbarkeit.

Zinkkarbonat oder Zinkoxyd wurde von Schnabel vorgeschlagen (Techn. Jahresber. 1882, S. 266), nachdem er in der Lautenthaler Hütte viele andere Verfahren zur Behandlung des Hüttenrauches ohne genügenden Erfolgt versucht hatte. Schließlich führte er ein Verfahren ein (Deutsch. Pat. Nr. 16 860), bei dem die Gase über mit Wasser benetztes basisches Zinkkarbonat geleitet werden. Es bildet sich Zinksulfit, welches beim Erhitzen, am besten in Mischung mit Kohle, schweflige Säure abgibt, die man in Bleikammern in Schwefelsäure verwandelt, während ein poröses Gemisch von Zinkoxyd mit basischem Zinksulfat im Rückstande bleibt. — Schnabels Apparat ist ziemlich kompliziert, und die Ergebnisse doch nicht genügend; das Verfahren ist sehr lästig auszuführen und kostet viel mehr, als durch die erzeugte Schwefelsäure eingebracht wird.

Fleitmann (Deutsch. Pat. Nr. 17 397) läßt die sauren Gase, gemischt mit etwas Luft, durch einen Schachtofen streichen, in dem sich ein Gemisch von Eisenoxyd und Kohle befindet. Letztere gibt durch ihre Verbrennung die nötige Hitze und reduziert gleichzeitig das Fe_2O_3 und SO_2, so daß sich FeS im geschmolzenen Zustande unten ansammelt. (Der Erfolg dieses Verfahrens ist höchst zweifelhaft.)

Metallisches Eisen, befeuchtet mit Wasser, wurde von Winkler angewendet (Deutsch. Pat. Nr. 14 425), bewährte sich aber für verdünnte saure Gase nicht. Thorp (Engl. Pat. Nr. 8862, 1889) empfiehlt ebenfalls Türme, gefüllt mit Brucheisen und berieselt mit Wasser oder Eisenvitriollösung, bei 49 bis 71°.

Metallisches Kupfer oder Zink in sehr fein verteilter Form wurde in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt angewendet, aber ohne genügenden Erfolg. Dagegen wurde in derselben Fabrik das nächste zu beschreibende Verfahren ausgearbeitet.

Rößler zeigte (Dingl. polyt. Journ. 242, 278; Fischers Jahresber. 1881, S. 184), daß Gasmischungen, welche neben Luft so wenig SO_2 und SO_3 enthalten, daß an ihre Verwertung in Bleikammern oder in irgend einer anderen Weise nicht zu denken ist, sich von beiden genannten Gasen vollständig befreien lassen, wenn man sie mittels eines Körtingschen Injektors und eines durchlöcherten Schlangenrohres in eine Wassersäule einpreßt, welche Kupfer in Suspension und ein Kupfersalz in Lösung enthält. Das Kupfersulfat wirkt als Sauerstoffüberträger von der Luft auf die SO_2, und große Mengen Schwefelsäure bilden sich auf diesem Wege, so daß man sogar an deren Fabrikation auf diese Weise denken könnte. Man verfährt jedoch in Frankfurt so, daß die Lösung immer mit genügendem Kupferpräzipitat versehen wird, aus dem man durch dieses Verfahren kostenlos Kupfervitriol erhält. Rößler hat auch (Deutsch. Pat. Nr. 22850) eine Kombination von Apparaten zur Behandlung von gewöhnlichem Hüttenrauch durch dieses Verfahren ersonnen.

Friese (Chem. Ind. 1895, S. 137) hat bei einer längeren, ausgedehnten Versuchsreihe im Laboratorium einen ganz und gar negativen Erfolg mit diesem Verfahren gehabt. Eine Oxydation der SO_2 mit Luft zu SO_3 durch die katalytische Wirkung von Kupfersulfat konnte nicht nachgewiesen werden. SO_2 reduziert Kupfersulfatlösung in der Wärme unter intermediärer Bildung von schwefligsaurem Kupferoxyd bis zu metallischem Kupfer. Eine glatte und leichte Oxydation des schwefligsauren Salzes zu $CuSO_4$ finde nicht statt. Hiernach wäre das Verfahren unbrauchbar zur Darstellung von Kupfervitriol und noch viel mehr zur Fabrikation von Schwefelsäure.

Eine eigene Klasse von Verfahren bedient sich der Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, wobei entweder beide im Gaszustande sind, oder der letztere im naszierenden Zustande aus Sulfiden entwickelt wird. Die Reaktion in ihrer einfachsten Form ist:



$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S;$$

aber ganz abgesehen davon, daß durch sekundäre Reaktionen Polythionsäuren gebildet werden, ist auch die Reaktion bei verdünnten Gasen sehr unvollständig. Einzelheiten darüber werden in dem von der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückstand handelnden Kapitel (Bd. II) gegeben; hier mag es genügen, zu erwähnen, daß Landsberg (Deutsch. Pat. Nr. 6364) die obige Reaktion bei der Röstung von Blende zu verwerten gesucht hat.

Bei Anwendung von Sulfiden sind die Reaktionen noch komplizierter, aber die Absorption der SO_2 kann vollständiger erreicht werden. Cl. Winkler (Chem. Ind. 1880, S. 126) beschreibt ein sehr interessantes Verfahren zur Behandlung der an SO_2 reichen Gase einer Ultramarinfabrik. Sie wurden in Berührung mit einer Lösung von Schwefelnatrium gebracht, das man durch Reduktion des dort abfallenden Natriumsulfats mit Kohle erhielt. Die SO_2 wird vollständig absorbiert, wobei sich Natriumthiosulfat oder, bei einer Abänderung des Verfahrens, freier Schwefel bildet; aber im großen entstand auch Natriumtetrathionat, das man durch Erhitzen in Natriumsulfat, SO_2 und S,

umsetzen mußte. Theoretisch wurde dabei nichts als Kohle verbraucht; aber augenscheinlich mußte bei den vielen Verdampfungen und Schmelzungen viel Brennmaterial verbraucht werden, und wurde zudem viel Arbeit aufgewendet, außer Verhältnis zum Werte der erhaltenen Produkte. Nachdem dieses Verfahren in den Jahren 1868 bis 1877 ausgeübt worden war, wurde es zu Gunsten des oben beschriebenen, der einfachen Absorption durch mit Wasser berieselten Kalkstein, verlassen (s. S. 322).

Übrigens hatte Jacob schon im Jahre 1864 ein ganz ähnliches Verfahren mit Anwendung von Natrium- oder Calciumsulfid zu Münsterbusch ausgeführt (Fischers Jahresber. 1881, S. 181).

Schwefelcalcium (das schon vor vielen Jahren von Dumas zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden war) bildet auch die absorbierende Substanz in Kosmanns Verfahren (Deutsch. Pat. Nr. 13123). Durch Reduktion von Gips mit Kohle und Auslaugen soll eine Lösung von Calciumsulfhydrat entstehen [?], welche im fein verteilten Zustande mit den Gasen in Berührung gebracht wird, wobei Schwefel und Gips gebildet werden:



$$5\,SO_2 + 2\,CaH_2S_2 + 2\,H_2O = 7\,S + 2\,CaSO_4, 4\,H_2O.$$

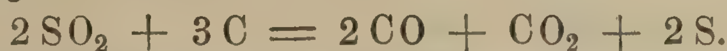
Der Schwefel wird durch überhitzten Dampf aus der Mischung abdestilliert und der Gips kehrt wieder in den Kreislauf der Operationen zurück (was schwerlich angehen wird). Aus weiteren Mitteilungen Kosmanns (Fischers Jahresber. 1882, S. 270) ersieht man, daß das Absorptionsmittel später durch Kochen von Schwefel mit Kalkmilch zubereitet wurde (also „Schwefelleber!“) und daß das ganze Verfahren noch im Versuchsstadium war, in dem es wohl auch geblieben ist.

Schwefelbaryum, welches in Freiberg versuchsweise angewendet wurde, erwies sich als viel zu teuer.

Holzkohle wurde von Allen vorgeschlagen (Engl. Pat. Nr. 189, 1879). Er läßt die von Staub befreiten Gase durch mit Schwefelsäure berieselte Türme und dann durch Türme streichen, welche mit vorher in einem Strome von Stickstoff ausgeglühter Holzkohle gefüllt sind. Hier wird die SO_2 zurückgehalten, während der Stickstoff entweicht. Die SO_2 wird dann durch eine Luftpumpe, oder durch Erhitzen auf 300 bis 400°, oder durch eine Vereinigung beider Methoden wieder ausgetrieben und verwertet. [Abgesehen von den unerschwinglichen Kosten ist dieses Verfahren unbrauchbar, weil die betreffenden Gase stets eine große Menge Sauerstoff enthalten, der in den Poren der Holzkohle die SO_2 zum großen Teil in Schwefelsäure überführen wird.]

Glühende Kohlen sind schon seit sehr langer Zeit angewendet worden, um die SO_2 aus Hüttenrauch zu freiem Schwefel zu reduzieren. Dieser Vorschlag findet sich schon in einer Broschüre von Vivian aus dem Jahre 1833, und einer eben solchen von Reich, welche die im Jahre 1858 in Frankfurt gemachten Versuche beschreibt. Derselbe Vorschlag ist sehr häufig wiederholt worden, aber ohne Erfolg geblieben. Ein neuer Apparat von Hänisch und Schröder (Deutsch. Pat. Nr. 33100) soll besseren Erfolg haben und fast den ganzen Schwefel der SO_2 zu S reduzieren; aber ihr Verfahren ist augen-

scheinlich nur für reiche Gase passend; nicht aber für die uns hier interessierenden schwach sauren Gase. Scheurer-Kestner (Compt. rend. 1892, **114**, 296) hat die Bedingungen dieser Reaktion genauer untersucht; nach ihm ist die Hauptgleichung:

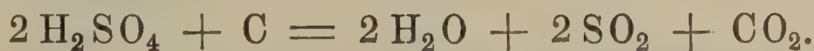


$$2\,SO_2 + 3\,C = 2\,CO + CO_2 + 2\,S.$$

Bémelmans (Deutsch. Pat. Nr. 77 335) will die SO_2 durch Reduktion mit Kohle und Wasserstoff in H_2S umwandeln und dies nach dem Trocknen nach dem a. v. S. erwähnten Verfahren mit ebenfalls trockenem SO_2 mischen und dann in H_2O und S umsetzen.

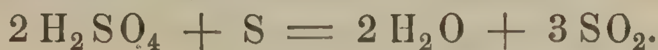
8. Darstellung von Schwefeldioxyd in reinem Zustande[1]).

Früher wurde reines, von Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff freies Schwefeldioxyd nur für wenige gewerbliche Zwecke benutzt und nach verschiedenen Methoden dargestellt, am gewöhnlichsten durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer. Dies geht selbstverständlich nur dann an, wenn der entstehende Kupfervitriol verkäuflich ist, und eignet sich auch kaum für den Großbetrieb. Leichter und billiger ist das Verfahren der Erhitzung von konzentrierter Schwefelsäure mit Holzkohle, wobei man ein Gemisch von SO_2 mit CO_2 (und CO) bekommt:



$$2\,H_2SO_4 + C = 2\,H_2O + 2\,SO_2 + CO_2.$$

Das CO_2 und CO sind für die meisten Verwendungen der SO_2 unschädlich. Von anderen Gasen ganz freies Schwefeldioxyd stellt man durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Schwefel dar:



$$2\,H_2SO_4 + S = 2\,H_2O + 3\,SO_2.$$

Dies kann man so machen, daß man einen langsamen Strom von Schwefelsäure auf Schwefel laufen läßt, der in einer eisernen Retorte auf 400° erhitzt wird. Man muß jedoch bedenken, daß Gußeisen von schmelzendem Schwefel stark angegriffen wird; daher scheint ein anderes, dem Verfasser von kundiger Seite mitgeteiltes Verfahren besser. Man nimmt die Operation in einem eisernen Kessel vor, welcher sich oben in der Art erweitert, daß man ein Futter von säurefesten Ziegeln einsetzen kann. Hier kocht man konzentrierte Schwefelsäure mit Schwefel, der an der Oberfläche schwimmt und durch den säurefesten Ring an der Berührung mit dem Eisen gehindert wird, während der untere Teil des Kessels der vollen Wirkung des Feuers ausgesetzt ist.

Die Compagnie industrielle des procédés Raoul Pictet (Deutsch. Pat. Nr. 22 365) reinigte das auf solchem Wege hergestellte Schwefeldioxyd in einem eigenen Apparate mit Zugrundelegung der Tatsache, daß die Hydrate der SO_2 alle bei —10° kristallisieren, und gasiges SO_2 bei dieser Temperatur sein ganzes Wasser verliert. Wir beschreiben diesen ziemlich komplizierten Apparat nicht, da er durch das viel einfachere Verfahren von Hänisch und Schröder zur Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd verdrängt worden ist.

---

[1]) Eine Monographie „Flüssiges Schwefeldioxyd" von A. Harpf, Stuttgart 1900, beschreibt die Darstellung, Eigenschaften und Anwendungen dieses Körpers.

P. Hart (Engl. Pat. Nr. 13950, 1885) stellt reines Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,750 auf fein gemahlenes Schwefeleisen dar. Die Materialien werden in einer gußeisernen Retorte gemischt und auf über 200° erhitzt, worauf ein regelmäßiger Strom von fast reinem SO_2 abgegeben wird.

Ein altes und wohlbekanntes Verfahren zur Darstellung von reinem SO_2 ist die Erhitzung von Ferrosulfat mit Schwefel und ein wenig Luft, nach der Reaktion:



$$2\,FeSO_4 + 2\,S + 3\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2.$$

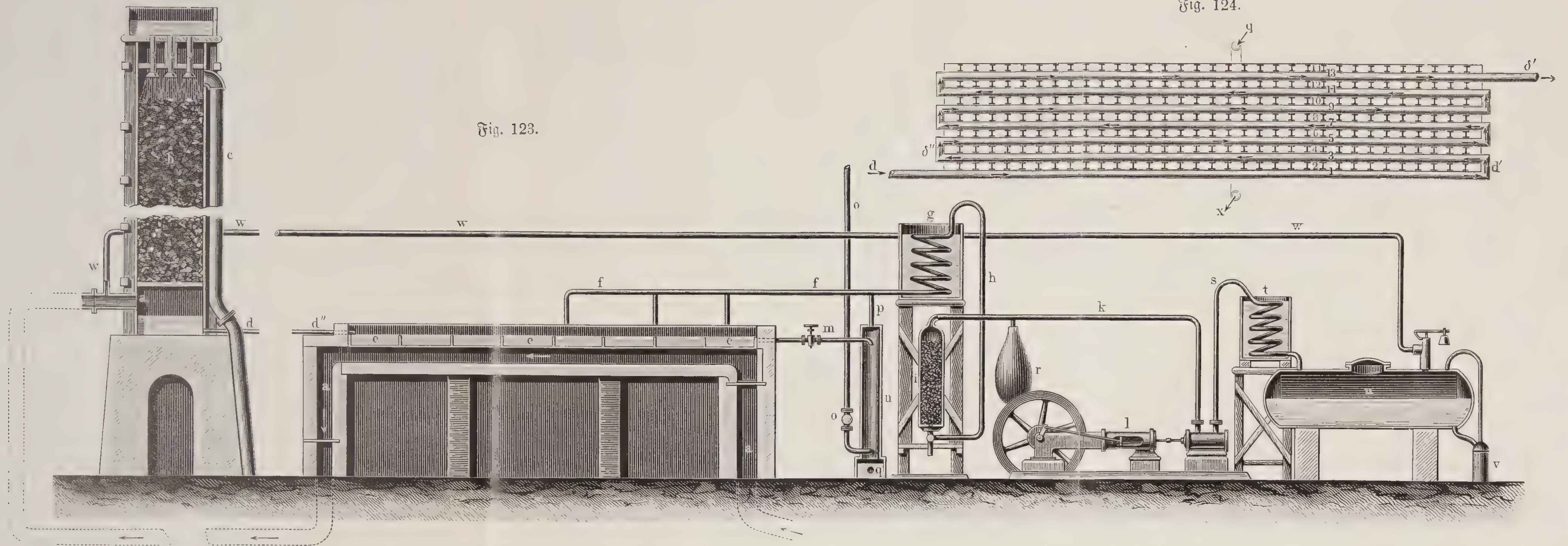
Dieses Verfahren ist als neu von Terrell patentiert worden (Engl. Pat. Nr. 5930, 1884), welcher es augenscheinlich besonders auf die Gewinnung einer guten Malerfarbe aus dem rückständigen Eisenoxyd absieht.

Ford (Amer. Pat. Nr. 363457; Chem. Ztg. 1887, S. 721) verbrennt einfach Schwefel in vorher durch Schwefelsäure getrockneter Luft und läßt die Gase durch eine Schlange gehen, wo durch Abkühlung und Druck flüssiges Schwefeldioxyd kondensiert wird. Es ist kaum einzusehen, worin die Neuheit des Verfahrens liegen soll.

Alle anderen Verfahren zur Darstellung von reinem, flüssigem Schwefeldioxyd sind durch dasjenige von Hänisch und Schröder in den Hintergrund gedrängt worden, welches die Darstellung jener Substanz auf sehr billigem Wege aus Gasen mit bis zu 4 Vol.-Proz. SO_2 herab gestattet. Es ist kaum nötig zu sagen, daß reichere Gase sich dafür noch besser eignen. Durch dieses Verfahren ist flüssiges Schwefeldioxyd ein billiger Handelsartikel geworden, den man in vielen Fällen im großen anwenden kann, wo man früher nur gewöhnliches unreines Schwefligsäuregas anwenden konnte.

Das Verfahren von Hänisch und Schröder (Deutsch. Pat. Nr. 26181, 27581, 36721) beruht darauf, das SO_2 durch Wasser in einem gewöhnlichen Koksturm zu absorbieren, und es aus der entstehenden schwachen Lösung durch Erhitzen in der Art auszutreiben, daß die latente Wärme des Wasserdampfes vollkommen ausgenutzt und eine verhältnismäßig sehr kleine Menge Kohlen gebraucht wird. Es wurde von der Firma Wilhelm Grillo (später Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo) in ihrer Zinkhütte zu Hamborn, Rheinpreußen, aufgenommen, die 1885 eine Versuchsanlage für 600 kg flüssiges Schwefeldioxyd errichtete, wobei 6 proz. Gase aus dem Blenderöstofen von Julius Grillo (D. R. P. Nr. 28458, ähnlich den Rhenania-Öfen, S. 311) zur Verwendung kamen. 1886 wurde dann eine größere Anlage für 8000 kg SO_2 zur Nutzbarmachung der Gase von vier Blenderöstöfen erbaut. Bald darauf folgten in Oberschlesien die Schlesische Aktiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb zu Lipine und die Graf Guido Henckel von Donnersmarcksche Hütte zu Chropaczow (letztere später in eine Schwefelsäurefabrik umgewandelt); Ende der 90er Jahre eine Anlage zu Sound-Brook, N. J., in Nordamerika.

Beschreibungen des Verfahrens finden sich in Chem. Ind. 1884, S. 120 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 448. Die folgende Darstellung


Fig. 123.
Fig. 124.

benutzt namentlich die letztere, wie auch die Patentbeschreibungen und schriftliche Mitteilungen von seiten der Patentinhaber aus 1902. Vergl. auch Harpf, a. a. O., S. 4.

Die Röstgase kommen in dem Kanal *aa*, Fig. 123, an und nachdem sie einen großen Teil ihrer Hitze an die Bleipfannen *ee* abgegeben haben, gehen sie in den Koksturm *b*, wo sie mit so viel Wasser behandelt werden, daß alle SO_2 ausgewaschen wird und nur O und N aus *c* hinausgehen, mit nur 0,05 Vol.-Proz. SO_2. Die Lösung der schwefligen Säure, enthaltend etwa 10 kg im Kubikmeter, läuft aus dem Rohre *d* aus und geht zunächst durch einen in Fig. 124 besonders gezeichneten Apparat, wo sie vorgewärmt wird, und dann der Reihe nach durch die bedeckten Bleipfannen *ee*, wo die Erhitzung durch die im Kanal *aa* ankommenden heißen Röstgase fortgesetzt wird. Der Apparat Fig 124 dient zur Anwärmung der kalten, sauren Lauge durch die Hitze der in einem späteren Stadium des Prozesses entstehenden Abfallauge. Er ist aus einer Anzahl von übereinander gestellten Bleiplatten von 3 mm Dicke aufgebaut, welche eine große Oberfläche, entsprechend der Menge der zu behandelnden sauren Laugen, darbieten. Diese Platten sind in der Art miteinander verbunden, daß sie eine Anzahl von übereinander liegenden flachen Bleikammern von etwa 4 cm Tiefe bilden, welche in folgender Art miteinander kommunizieren. Die saure Lauge fließt durch *d* in die unterste Kammer von links nach rechts; durch eine Seitenverbindung *d'*, welche die ganze Seitenkante der Kammer einnimmt, tritt sie in die dritte Kammer, von da durch δ'' in Kammer 5, und so weiter in Kammer 7, 9 u. s. f., worauf sie bei δ^7 herauskommt. Die Kammern 2, 4, 6, 8 u. s. f. dienen in gleicher Weise zum Abwärtslaufen der in einem späteren Stadium des Prozesses erhaltenen heißen Abfallauge. Diese Lauge, welche bei *q* eintritt, fließt immer in rechtwinkliger Richtung zu der in den abwechselnden Kammern aufsteigenden sauren Lauge, so daß die Verbindungen für die Abfallauge vorn und hinten in dem Apparate Fig. 124 angebracht sind. Um eine Durchbiegung der Bleiplatten zu verhüten, sind in jeder Kammer Bleistreifen angebracht, welche sie versteifen und welche in der Richtung des Flüssigkeitsstromes laufen. Da die dünnen Bleiplatten gute Wärmeleiter sind, so wird die in den Kammern 1, 3, 5, 7 u. s. w. aufsteigende kalte saure Lauge allmählich angewärmt, während die heiße Abfallauge bei ihrem Herabfließen durch die dazwischen liegenden Kammern ihre Hitze abgibt. Natürlich muß immer ein gewisser Temperaturunterschied zwischen den beiden Laugen und daher ein Wärmeverlust bestehen, der von der Dauer der Berührung, der Tiefe der Flüssigkeitsschicht und der Schnelligkeit des Stromes abhängig ist. Bei Kammern von 4 bis 5 cm Tiefe, einem 10 bis 12 Minuten dauernden Gegenstrom und genügend großen Oberflächen wird der Temperaturunterschied etwa 10° sein, d. h. die kalte saure Flüssigkeit wird von 15° auf 85° angewärmt werden, während die heiße Abfallauge von 95 bis 25° abgekühlt wird. Man kann in der Praxis die wässerige Säure bis zu 90° erhitzen, während das Heizwasser mit 50° abläuft. Die kalte Abfallauge läuft durch *x* ab.

In neuester Zeit (1902) wird statt der flachen Bleikammern, bei denen

Lecke schwer zu entdecken und reparieren sind, eine Batterie von kleinen Bleicylindern mit Gegenstromeinrichtung angewendet.

Die vorgewärmte saure Lauge strömt nun der Reihe nach durch die bedeckten Bleipfannen *ee*, wo die Erhitzung in früher erwähnter Weise fortgesetzt wird, so daß der Siedepunkt erreicht wird. Die hier abgegebenen Gase und Dämpfe werden durch das Rohr *f* in die mit Wasser gekühlte Schlange *g*, und von hier durch das Rohr *h* in den Turm *i* geführt, wo die letzte noch übrigbleibende Flüssigkeit durch trockenes Chlorcalcium oder besser durch mit Schwefelsäure befeuchteten Koks herausgenommen wird. Von hier geht das trockene SO_2 durch das Rohr *k* in die Pumpe *l*. — Die in den Pfannen *ee* zum Sieden erhitzte Lauge, welche noch immer etwas SO_2 enthält, strömt durch das Rohr *m* in die Kolonne *n*, wo der Wasserdampf durch Einspritzung von kaltem Wasser großenteils verdichtet wird, während fast trockenes SO_2 in *p* aufsteigt und so ebenfalls in die Schlange *g* und darauf zu der Pumpe *l* gelangt. Die Kolonne *n* soll hier mit größeren Einzelheiten gezeigt werden, wie sie in einem späteren Patent (Nr. 36 721) beschrieben ist, und da diese Trennung einer Mischung von Wasserdampf und SO_2 von größerem Interesse ist, so sei das Verfahren ausführlicher erläutert. Es ist nicht leicht, große Mengen Wasserdampf von beigemengter SO_2 zu trennen. Indirekte Abkühlung durch äußere Anwendung von kaltem Wasser bedingt sehr große Bleiapparate und wirkt doch nur unvollkommen, da die Dämpfe ungehindert durch die mittleren Teile der Kühlschlangen oder anderweitig angewendeten Apparate streichen. Auch führt das verdichtete Wasser sehr viel SO_2 mit sich weg, wenn man nicht die Temperatur des Kühlapparates beinahe auf Siedhitze hält. Das neue Verfahren bewirkt die Abscheidung des Dampfes aus solchen Mischungen durch direkte Einspritzung von kaltem Wasser, welche allerdings zunächst viel SO_2 kondensiert. Wenn man aber die so gebildete saure Lösung der heißen Mischung von Wasserdampf und SO_2 im Gegenstrome begegnen läßt, so erhöht sich ihre Temperatur nach und nach und erreicht schließlich Siedhitze, und in gleichem Maße nimmt ihr Gehalt an SO_2 ab, so daß dieser bei 100° fast gleich Null ist. Folgende Tabelle zeigt die Verminderung des Gehaltes an SO_2 bei steigender Temperatur.

Gehalt der gesättigten Lösung an SO_2:

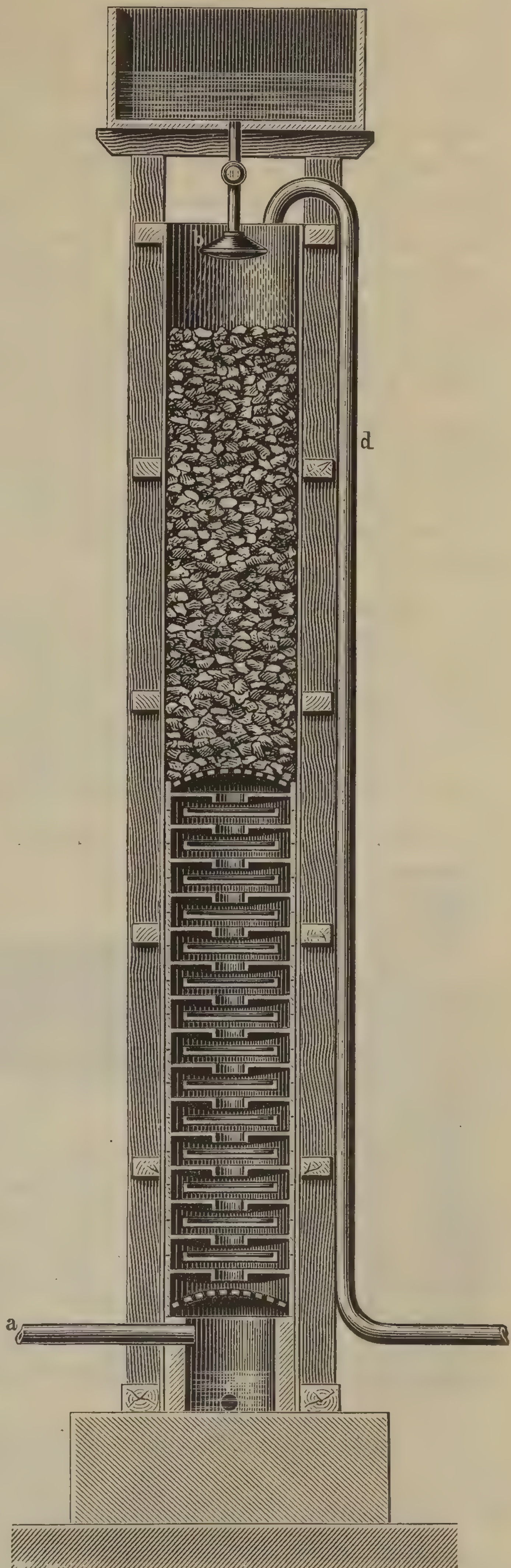
bei 20° . . .	8,6 Proz. SO_2	bei 70° . . .	2,6 Proz. SO_2
„ 30° . . .	7,4 „ „	„ 80° . . .	1,7 „ „
„ 40° . . .	6,1 „ „	„ 90° . . .	0,9 „ „
„ 50° . . .	4,9 „ „	„ 100° . . .	0,1 „ „
„ 60° . . .	3,7 „ „		

Wenn man die Einspritzung des Wassers so einrichtet, daß die abfließende Lauge 95 oder 100° warm ist, so kann letztere, wie die Tabelle zeigt, keine erhebliche Menge SO_2 wegführen. Wenn andererseits der Weg lang genug ist, so muß der Wasserdampf durch das eingespritzte kalte Wasser vollständig verdichtet werden.

Dieses Verfahren wird in dem in Fig. 125 gezeigten Apparate aus-

geführt, bestehend aus einer Bleikolonne, deren unterer Teil mit Steinzeugtellern, der obere Teil mit Koks ausgesetzt ist. Das Gemisch von Wasserdampf und SO_2 tritt durch das Rohr *a* ein und steigt in dem Turme auf. Kaltes Wasser wird durch die Brause *b* eingespritzt, es kondensiert sowohl Wasser als SO_2 und fließt als wässerige Lösung von Schwefligsäure herab. Sowie diese in den unteren Teil gelangt, trifft sie immer neue Mengen von heißen Gasen und Dämpfen und kommt am Boden 100° warm an. Hierbei gibt sie die weiter oben absorbierte SO_2 wieder ab und unten führt das Rohr *c* sowohl das eingespritzte als das aus dem Dampf kondensierte Wasser ab. Nach einiger Zeit des Betriebes und bei richtig geregelter Speisung steigt die Temperatur des Wassers von oben nach unten ganz regelmäßig bis zum Siedepunkt und vermindert sich sein Gehalt an SO_2 in demselben Verhältnis; aber die Menge der SO_2 in dem oberen Teile ist so bedeutend, daß das eingespritzte Wasser sie nicht vollständig aufnehmen kann und somit das Rohr *d* einen kontinuierlichen Strom von gasförmigem, von Wasserdampf befreitem SO_2 abführt. Die Tellerform der Tonteile in der unteren Hälfte des Turmes hat den Vorteil, die herabfließende Lauge etwas aufzuhalten und sie dabei der Hitze des aufsteigenden Dampfes auszusetzen; aber statt dessen kann man auch durchweg Koks anwenden, wenn man den Turm hoch genug macht. Ein verbesserter Turm zum Kochen von Schwefligsäurelösungen ist von Hänisch patentiert worden (Deutsch. Pat. Nr. 52025).

Fig. 125.



Wenn wir zu Fig. 123 zurückkehren, so sehen wir, daß das in der Schlange *g* kondensierte Wasser ebenfalls nach dem Turm *n* kommt und dort sein SO_2 abgibt. Die heiße erschöpfte Lauge läuft unten durch *q* ab und wird, wie oben erwähnt, zur Vorwärmung der kalten sauren Lauge im Apparate Fig. 124 verwendet, wo der Eintritt des Rohres *q* sichtbar ist. Um die Kompression des gasförmigen SO_2 zu einer Flüssigkeit zu regulieren, ist der Taffetsack *r* in die Röhre *k* eingeschaltet, und wird die Bewegung der Pumpe *l* nach der Größe dieses Sackes reguliert. Der Druck bei der Kompression hängt von der Temperatur des Kühlwassers ab; vergl. die Tabelle S. 330. Das komprimierte Gas tritt durch *s* in die Schlange *t* ein und wird dort verflüssigt; aus *t* läuft die Flüssigkeit in den schmiedeeisernen Kessel *u*, aus dem sie in die eisernen Flaschen *v* oder in Kesselwagen abgelassen wird. Um sich der stets mitgerissenen Mengen von Sauerstoff und Stickstoff zu entledigen, ist der Kessel *u* mit einem Abzugsrohr *w* versehen, das mit *u* durch ein Ventil verbunden ist; die Gase werden von hier in den Absorptionsturm *b* zurückgeführt. Eine verbesserte Kolonne zum Abtreiben des SO_2 wird von Hänisch im D. R.-P. Nr. 52025 beschrieben.

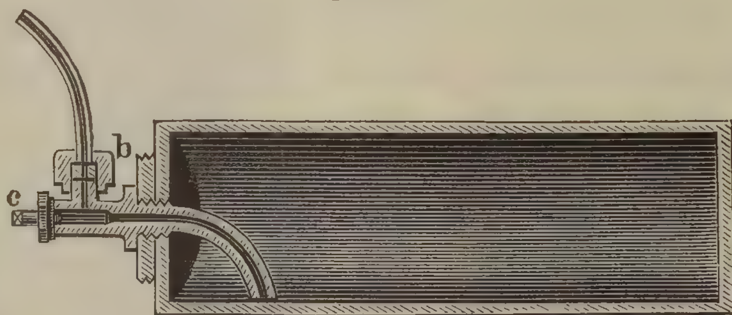
Im Jahre 1899 fabrizierte eine oberschlesische Fabrik nach diesem Verfahren 1266 Tons flüssiges Schwefeldioxyd; die Erzeugung der anderen (rheinischen) Fabriken ist nicht bekannt. Der Kostenpreis wird auf 40 Mk., der Verkaufspreis auf 100 bis 110 Mk. von der Fabrik angegeben.

Das flüssige Schwefeldioxyd wird in eisernen cylindrischen Flaschen von 50 oder 100 kg Inhalt, oder in Kesselwagen von 10 Tons Inhalt versendet.

Fig. 126.



Fig. 127.



Die ersteren sind in Fig. 126 und 127 gezeigt. Bei der Versendung ist das Auslaßventil durch eine Kappe *a* geschützt. Vor dem Gebrauche wird diese entfernt, ebenso auch die kleine Kappe auf dem Stutzen *b*. Wenn man nun die Spindel des Schraubenventils *c* mittels eines Schlüssels dreht, so entweicht das SO_2 in Gasform durch die Öffnung *b*. Die Stopfbüchse oder das ganze Ventil dürfen nicht abgenommen werden. Nach einiger Zeit sinkt durch die Verdunstung von SO_2 die Temperatur auf -10^0, so daß kein Gas mehr entweicht, bis der Apparat wieder Wärme von außen aufgenommen hat.

Wenn man das Schwefeldioxyd in flüssiger Form abziehen will, so legt man die Flasche auf die Seite (Fig. 127) in solcher Stellung, daß der Stutzen *b* nach oben kommt. Der Dampfdruck preßt dann das SO_2 aus *b* heraus, und die gebogene Röhre im Inneren der Flasche gestattet, ihren ganzen Inhalt an flüssigem SO_2 abzugeben. Man kann diese Substanz durch ein an *b* an-

geschraubtes Bleirohr oder selbst durch einen Kautschukschlauch fortleiten. Die Flaschen werden auf 50 Atmosphären Druck geprüft, so daß ihre Versendung ohne irgend welche Gefahr geschehen kann, da die Dampfspannung der SO_2 beträgt:

0	Atmosphären	Überdruck	bei	— 10°
0,53	"	"	"	0°
1,26	"	"	"	+ 10°
2,24	"	"	"	+ 20°
3,51	"	"	"	+ 30°
5,15	"	"	"	+ 40°

Immerhin ist es rätlich, die Flüssigkeit an einem Orte aufzubewahren, wo ihre Temperatur nicht über 40° steigen kann.

Boake und Roberts (Engl. Pat. Nr. 19789, 1892) haben gefunden, daß flüssiges SO_2 das Zinn oder Weichlot nicht angreift, und daß man daher diese Körper bei der Konstruktion von Versandgefäßen anwenden kann.

Soy (Engl. Pat. Nr. 12276, 1893) läßt sich die Verpackung von flüssigem SO_2 in vor dem Gebläse zugeschmolzenen Glasgefäßen patentieren, die man in den zu desinfizierenden Räumen mit dem Hammer zerschlagen soll.

Um eine Überfüllung der Gefäße angesichts der Ausdehnung der Flüssigkeit beim Steigen der Lufttemperatur zu vermeiden, soll man sie nur zu neun Zehntel füllen. Dies kann man, außer durch Nachwägen, auch dadurch feststellen, daß man an dem Ventil eine nach innen bis zu einem Zehntel der Tiefe des Gefäßes gehendes Rohr anbringt, aus dem beim Öffnen des Ventils nur Gas, keine Flüssigkeit austreten darf. Die Transportcylinder fassen meist 100 kg, ausnahmsweise 500 kg SO_2. Außerdem verwendet man Kesselwagen zu 10000 kg Ladefähigkeit, enthaltend drei geschweißte Eisencylinder von etwa 7 m Länge und 0,7 m Durchmesser, geprüft auf 30 Atmosphären Druck.

Die hauptsächlichsten Verwendungen des flüssigen Schwefeldioxyds sind: diejenige für Kältemaschinen nach Pictet u. A., für Sulfitcellulosefabrikation (um die Calciumbisulfitlaugen zu verstärken), zur Reinigung von Zuckersäften, zur Desinfektion, zum Bleichen, zur Fabrikation von Leim und Gelatine. Über diese Verwendungen sagen Dr. Schröders gefällige Mitteilungen an mich aus 1902 folgendes aus:

„Da, abgesehen von dem geringen Bedarf der Pictetschen Eismaschinen die schweflige Säure im flüssigen Zustande fast gar keine Verwendung fand, so hatte die verflüssigte Säure an sich keinen besonderen Wert, sondern nur als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer schwefelhaltiger Produkte. Auch die später aufgefundene Eigenschaft der unter Druck befindlichen flüssigen schwefligen Säure, Öle und Fette und eine Reihe anderer organischer Stoffe im hohen Maße zu lösen, brachte ihr keine dauernde Verwertung, da sie neben manchen Vorteilen für diesen Zweck auch so große Nachteile besitzt, daß sie mit den gewöhnlichen Extraktionsmitteln, wie Benzin, Äther u. s. w. nicht konkurrieren konnte.

Neuerdings hat die flüssige schweflige Säure, gestützt auf die Patente von Behrend und Zimmermann, noch als Medium zur Erhöhung der Wirksam-

keit der Dampfmaschinen durch Nutzbarmachung der Hitze des Abdampfes zur Verdampfung der flüssigen SO_2 Verwendung gefunden. Die so erzeugten Hochdruckdämpfe werden zum Speisen eines Hilfscylinders benutzt und endlich, nachdem sie so Kraft erzeugt haben, wieder in einem Kaltwasser-Oberflächenkondensator verflüssigt und immer wieder benutzt. Da durch diese Verbindung eines Schwefligsäuremotors mit der Dampfmaschine eine erhebliche Kraft gewonnen wird, ohne daß weiterer Dampf nötig ist, so mag hierdurch eine Umwälzung in der Konstruktion von Dampfmaschinen herbeigeführt werden, welche auch auf den Bedarf an flüssiger schwefliger Säure nicht ohne Einfluß bleiben könnte.

Da somit die flüssige schweflige Säure ihrer eigenen Eigenschaften wegen eine Verwendung im größeren Umfange in der Technik bisher nicht gefunden hat, so konnte sie nur als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer schwefelhaltiger Produkte verwertet werden und mußte, da alle diese Produkte auch direkt aus Röstgasen herstellbar sind, mit sehr billigen Herstellungsmethoden in Konkurrenz treten, wobei ihr nur die Vorzüge zu gute kommen, welche die größere Reinheit, die stärkere Konzentration der aus ihr erhaltenen Gase und ihre einfache Handhabung mit sich brachten. Von diesen Verwendungsarten war die wichtigste die Herstellung von Sulfitlaugen, welche von der Zellstoffindustrie in großen Quantitäten benötigt werden. Zahlreiche Zellstofffabriken haben die flüssige schweflige Säure für diesen Zweck in großen Posten verwendet, weil die Herstellung einer ausreichend starken Calciumsulfitlauge direkt aus Röstgasen anfänglich Schwierigkeiten bot und weil in der leichten Handhabung der flüssigen SO_2 und der großen Reinheit der aus ihr erhaltenen Laugen Vorteile erblickt wurden, welche die höheren Kosten aufwiegen konnten. Da indessen eine möglichst billige Herstellung der Sulfitlaugen bei den erforderlichen großen Quantitäten für die Zellstofffabriken von Jahr zu Jahr wesentlicher wurde, so haben sie ihre Einrichtungen für die direkte Herstellung im Laufe der Zeit erheblich verbessert und die schweflige Säure hat trotz niedrigster Preisstellung einen Teil dieses Absatzgebietes wieder verloren, welches sie anfänglich mühsam erobert hatte. Dies war namentlich in allen denjenigen Fällen nicht zu verhindern, in welchen infolge großer Entfernung von der Erzeugungsstelle noch erhebliche Frachtkosten zu tragen waren. Zur Zeit wird die flüssige schweflige Säure von einer Anzahl Fabriken namentlich noch zu dem Zweck benutzt, um den nach der direkten Methode hergestellten dünneren Laugen einen günstigeren SO_2-Gehalt zu geben, um die gebrauchten Laugen wieder anzureichern.

In anderen Industrieen, bei welchen die Kosten infolge des verhältnismäßig kleinen Bedarfs nicht eine so große Rolle spielen — wie zur Saturation der Zuckersäfte, in der Bleicherei und in der Leimfabrikation u. s. w. —, hat dagegen die Verwendung von flüssiger SO_2 zugenommen, weil hier die etwas größeren Kosten durch die bequemere Handhabung und sonstige Vorzüge aufgewogen werden.

Immerhin hat sich die Industrie der flüssigen schwefligen Säure bei dem ungenügenden Absatz zu ausreichenden Preisen nicht recht entwickeln können. Wollte man den erheblichen Bedarf der Zellstofffabriken decken, so müßte dies zu Preisen geschehen, die eine schlechtere Verwertung des Schwefelgehaltes der

Röstgase bieten als die Fabrikation von Schwefelsäure. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, daß die SO_2-Anlage auf der Guidottohütte später durch eine Schwefelsäureanlage ersetzt worden ist, da der Bedarf an flüssiger SO_2 in Schlesien und den angrenzenden Ländern mehr als ausreichend durch die eine Anlage in Lipine gedeckt werden konnte."

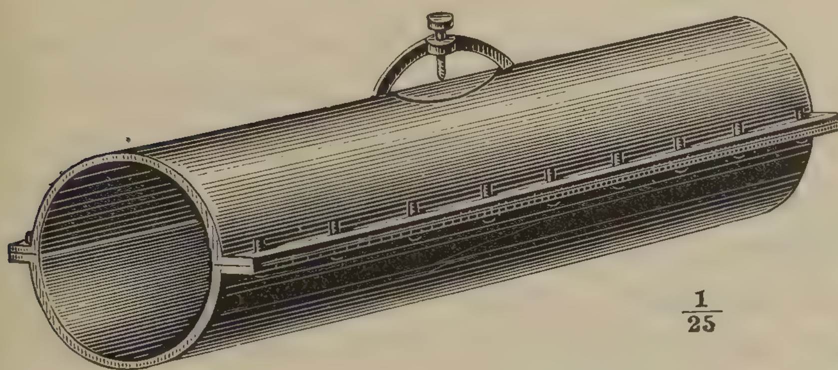
(Die aus obigen Verwertungsschwierigkeiten hervorgegangene Anwendung des reinen Schwefeldioxyds zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid wird im 11. Kapitel angeführt werden.)

Über die Analyse des flüssigen Schwefeldioxyds vergl. meine „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" I, S. 269.

Die Leitungskanäle von den Kiesöfen nach dem Gloverturm

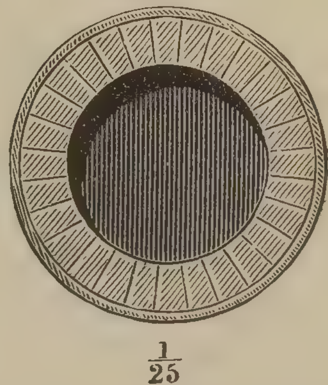
oder den Kammern selbst können nur so weit aus Mauerwerk errichtet werden, als die Gase heiß genug sind, um eine Kondensation von Säure nicht befürchten zu müssen. In den Gaskanälen über den Kiesöfen, den aufrechten Schächten, den Flugstaubkammern, wird dies noch nicht der Fall sein. Weiterhin aber müssen die Leitungen aus Gußeisen und noch weiter aus Blei gemacht werden.

Fig. 128.



$\frac{1}{25}$

Fig. 129.



$\frac{1}{25}$

Die Ableitung der Gase geschieht gewöhnlich in großen gußeisernen Röhren, welchen man zweckmäßig die Form gibt, wie sie Fig. 128 zeigt, um die obere Hälfte unabhängig von der unteren auswechseln oder auch nur zum Reinigen ausheben zu können; zu dem letzteren Zwecke sind übrigens auch hier und da Mannlöcher angebracht.

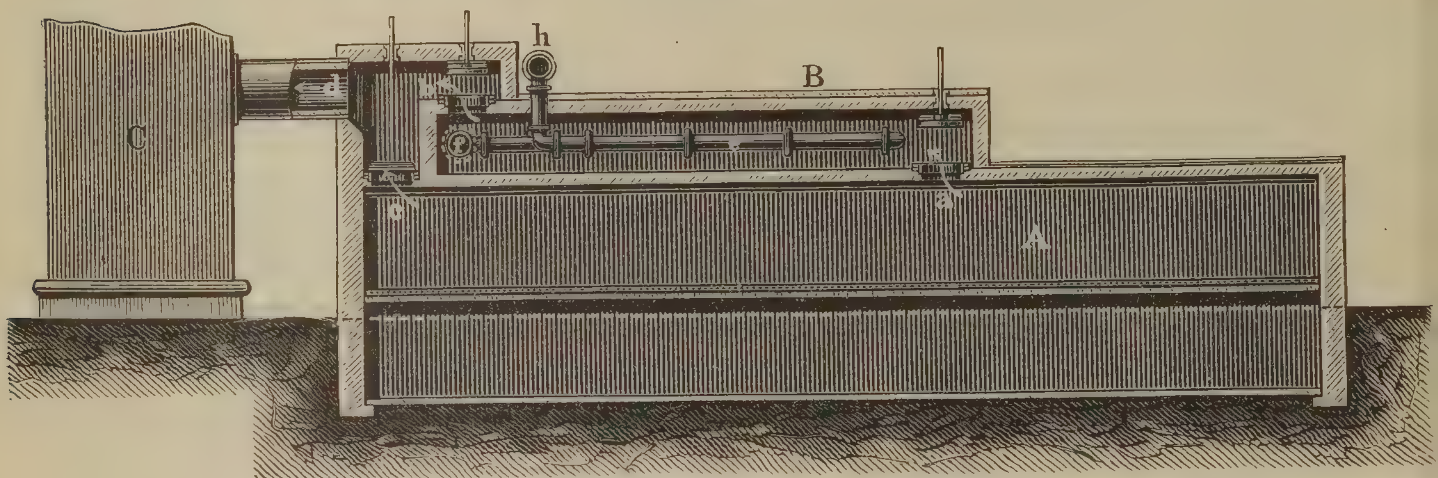
Für eine Batterie von 12 bis 18 Öfen genügt ein Rohr von 60 cm lichtem Durchmesser; bei größeren Entfernungen oder für mehr Öfen muß man es weiter nehmen, und man findet sie 90 cm und darüber weit. Nur selten findet man die Röhren so viel weiter gegossen, daß man sie inwendig mit feuerfesten Ziegeln aussetzen kann, wie es Fig. 129 zeigt; die Abkühlung ist dann sehr schlecht und die Anlage ist viel teurer. Zuweilen, namentlich bei ganz großen und weiten Leitungen, findet man auch Kanäle von quadratischem oder oblongem Querschnitt, sei es von Schmiedeeisen oder Gußeisen, immer aber von Eisen, da gemauerte Kanäle gar zu schlecht halten. Nur für senkrechte Leitungen und für Flugstaubkammern wird Mauerwerk angewendet, und zwar aus mit Teer getränkten und mit Teer und Sand oder mit Asbest und Wasserglas vermörtelten Ziegeln.

Tonröhren kann man auch nur nach ziemlicher Abkühlung der Gase anwenden (meist nur zur direkten Einführung in den Gloverturm).

Senkrechte Röhren oder Schächte wirken als Kamine; wo also kein Gloverturm vorhanden ist, führt man solche Schächte bis an die Decke der ersten Kammer.

Das aus den Kiesöfen (oder auch den Schwefelbrennern) fortgehende Gas ist viel zu heiß, um direkt in die Kammern eingeführt zu werden; es sollte nicht

Fig. 130.



über 60 bis 80° heiß sein, und muß also abgekühlt werden. In manchen Fabriken wurde früher die nötige Abkühlung der Gase dadurch hervorgebracht, daß man den Kanal von den Öfen nach den Kammern sehr lang machte, bis auf 100 m; dies ist aber teuer und unbequem in der Anlage. In anderen Fällen bewirkte man Abkühlung durch Anbringung von Wasserbehältern auf den Röhren (welche dann besser eckigen Querschnitt haben), in anderen Bleicylinder mit eisernem Mantel und Wasserkühlung in dem ringförmigen Raume dazwischen. Auch noch kompliziertere Kühlvorrichtungen sind angewendet worden, aber es soll auf ihre Beschreibung hier nicht weiter eingegangen werden, weil es auf ihre spezielle Konstruktion wenig ankommt, und weil sie bei Anwendung eines Gloverturmes doch fortfallen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Gase namentlich der Kiesöfen durch ihren Gehalt an SO_3 und SO_4H_2, respektive von Stickstoffsäuren, sehr korrosiv wirken, was aber nur bei ihrer Abkühlung hervortritt; gerade, wenn die Abkühlung recht gut ist, wird Metall und Mauerwerk am allermeisten angegriffen. Dieser Übelstand wird durch Anwendung des Gloverturms völlig vermieden, während er bei Abkühlung durch Säuredampfpfannen noch existiert, da das Mauerwerk der Züge dann speziell von säurefestem Material sein muß, um nicht sehr schnell zerfressen zu werden.

Die einzig rationelle Art der Gaskühlung ist jedenfalls die, daß man die Wärme der Gase nützlich verwendet, und zwar ist die am nächsten liegende und in allen besseren Fabriken durchgängig angewendete Verwendung die zur Konzentration der Kammersäure. Das kann durch verschiedene Mittel geschehen; teils durch auf die Kiesöfen und Gaskanäle gesetzte Bleipfannen, teils in Gloverturm. Das Nähre darüber gehört aber erst in folgende Kapitel.

Zuweilen wird aber noch eine anderweitige Verwertung der Wärme erreicht, wie z. B. in der Düngerfabrik von H. und E. Albert zu Biebrich a. Rh. (Engl. Pat. von Albert, Fellner und Ziegler, Nr. 15 980; Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 287). Auf jedem Kiesofen A (Fig. 130) ist eine Gaskammer B; die Röstgase treten durch mit Absperrventilen versehene Öffnungen a ein, und durch ähnliche Öffnungen b in die zum Gloverturm C führende Röhre d; eine dritte Öffnung c gestattet, die Gase direkt nach d und C zu leiten. In jeder der Kammern B befinden sich horizontale Gußeisenröhren e, welche sich von einem Hauptrohr f abzweigen, in welches Luft durch einen Ventilator eingeblasen wird. Diese der Hitze der Röstgase ausgesetzte Luft wird selbst erwärmt und verläßt die Kammern, um durch das Hauptrohr h fortgeleitet und dann zum Trocknen von Superphosphat verwendet zu werden. In der Fabrik zu Biebrich wird die Luft auf 100° erwärmt; aber man kann sie weniger oder mehr (bis auf 135°) erwärmen, indem man die Schnelligkeit des Ventilators entsprechend reguliert. Das durch d in den Gloverturm C eintretende Gas ist noch heiß genug, um die ganze Konzentrations- und Denitrierungsarbeit auszuführen; die Glovertürme werden weniger überhitzt und brauchen weniger Reparaturen als früher; die Säure fließt aus ihnen nur mit 115 bis 120° ab, während sie sonst 140° warm war, und erfordert also weniger Kühlung für die Gay-Lussactürme. Die Ersparnis an Kohlen für die Trockentürme beläuft sich auf 5 Tons pro Tag.

Flugstaub.

In den Gaskanälen setzt sich immer Flugstaub ab, und zwar bedeutend mehr bei Anwendung von Erzklein als von Stückerz, namentlich bei solchen Öfen, in denen der Staub mechanisch bewegt wird. In solchen Fällen sind besondere Flugstaubkammern ganz unentbehrlich, wie es schon früher bei Beschreibung der betreffenden Öfen bemerkt worden ist (S. 289, 299, 301, 303, 335). Aber auch bei Stückkies ist es von Zeit zu Zeit nötig, die Leitungskanäle und Röhren auszuräumen, weil sie sich sonst ganz verstopfen würden. In manchen Fabriken geschieht dies alle Monate, in anderen seltener. Zu lange sollte man es nie anstehen lassen; sonst verkittet sich der Absatz zu einer steinharten Masse, die ohne Unterbrechung des Betriebes gar nicht herauszubringen ist.

Die Zusammensetzung des Flugstaubes ist natürlich äußerst wechselnd, und selbst seine physikalische Natur wechselt von derjenigen trockenen, leichten Staubes bis zu der eines dicken, stark sauren Schlammes. Solcher Natur muß z. B. der von Clapham analysierte Absatz gewesen sein (Richardson und Watts, Chemical Technology, vol. I, part III, p. 73):

Sand u. s. w.	2,333
Bleioxyd	1,683
Eisenoxyd	3,700
Kupferoxyd	Spur
Zinkoxyd	Spur
	7,716

Latus	7,716
Arsenige Säure	58,777
Schwefelsäure	25,266
Salpetersäure	Spur
Wasser	8,000
	99,759

Es könnte aber auch dieser Absatz ähnlich dem von Reich gefundenen gewesen sein (Erdm. Journ. **90**, 176), der in der Muldener Hütte einen kristallisierten Flugstaub von gleichen Molekülen arseniger Säure und Schwefelsäure fand. Dr. Reidemeister in Schönebeck hat ähnliche Absätze häufig beobachtet.

D. Playfair (Chem. News **39**, 245) fand in Flugstaub von Pyritöfen wesentlich Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Eisen; an Thallium war 0,002 bis 0,05, an Tellur und Selen 0,001 Proz. zugegen. Er beschreibt die von ihm angewendeten Analysenmethoden im einzelnen.

In anderen Fällen ist der Flugstaub trockener Natur, er besteht großenteils aus mechanisch fortgerissenem Pyritstaub, welcher aber besser verbrannt ist, als derjenige im Ofen selbst (Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 41). Fast immer findet sich dann Arsenik, oft in so großer Quantität, daß es mit Leichtigkeit als kristallinischer Gemengteil mit bloßem Auge bemerkt werden kann.

H. A. Smith (Chemie der Schwefelsäurefabrikation, übersetzt von Bode, S. 9) fand darin 46,360 Proz. arsenige Säure, neben einer großen Masse von Schwefel im klebrigen Zustande — letzterer natürlich durch Sublimation aus dem Pyrit bei schlechter Leitung des Betriebes entstanden.

Auch für Thallium ist der Flugstaub eine Hauptquelle (s. d.) und auch Selen findet sich in demselben, wo es in den Pyriten reichlicher vorkommt.

Der Flugstaub aus dem Kies von St. Mardy Tinto Santarossa (S. 45) enthielt S frei 0,18 Proz.; S als Sulfid 1,48 Proz., SO_3 frei und als Sulfate 16,31; As_2O_3 69,07 Proz.; Sb_2O_3 1,68 Proz.; CuO 0,14 Proz.; Fe_2O_3 2,03 Proz.; Sand 2,65 Proz.; Wasser u. s. w. 6,51 Proz.

Der Flugstaub vom Rösten der Blende hat natürlich eine ganz andere Zusammensetzung, als der vom Rösten des Pyrits. Solcher Flugstaub enthielt nach Fischers Jahresber. 1882, S. 273:

	I.		II.	
Zinkoxyd, unlöslich	8,40	26,20	8,20	20,20
„ in lösl. Verbindungen	17,80		12,00	
Eisenoxydul, löslich	2,16		2,52	
Eisenoxyd, „	2,40		4,20	
Bleioxyd	3,38		4,26	
Schwefelsäure, unlöslich	6,46	26,89	8,04	26,88
„ löslich	20,43		18,84	
Wasser	6,59		9,00	
Rückstand (wesentlich Eisenoxyd)	31,80		32,42	
	99,42		99,58	

Auch Quecksilber kommt häufig im Flugstaub von Blende vor. Bellingrodt (Chem.-Ztg. 1886, S. 1039) fand in Flugstaub vom Rösten der Blende in Oberhausen eine solche Menge von Quecksilber, daß dessen Gewinnung lohnend erschien.

G. Krause (Deutsch. Pat. Nr. 55676) will den Flugstaub von Zinkblenderöstöfen dadurch nutzbar machen, daß er ihn mit Wasser auslaugt und das in Lösung gehende Zink- und Eisensulfat mit kohlensaurem Natron, Kali oder Ammoniak fällt, wodurch Zinkkarbonat fällt und Alkalisulfat in Lösung geht; oder aber so, daß er die Lösung mit Baryumnitrat fällt und die neue Lösung von Zink- und Eisennitrat mit den oben genannten kohlensauren Alkalien

Fig. 131.

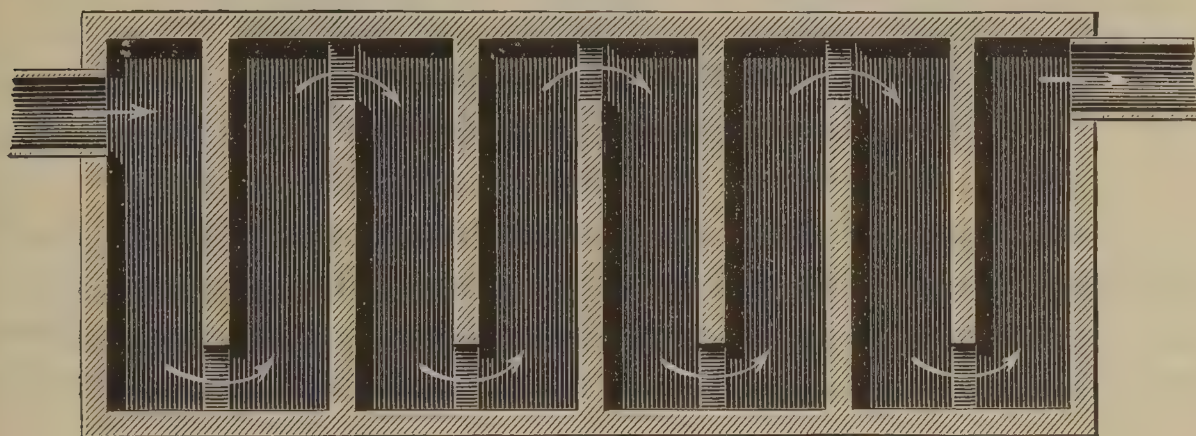
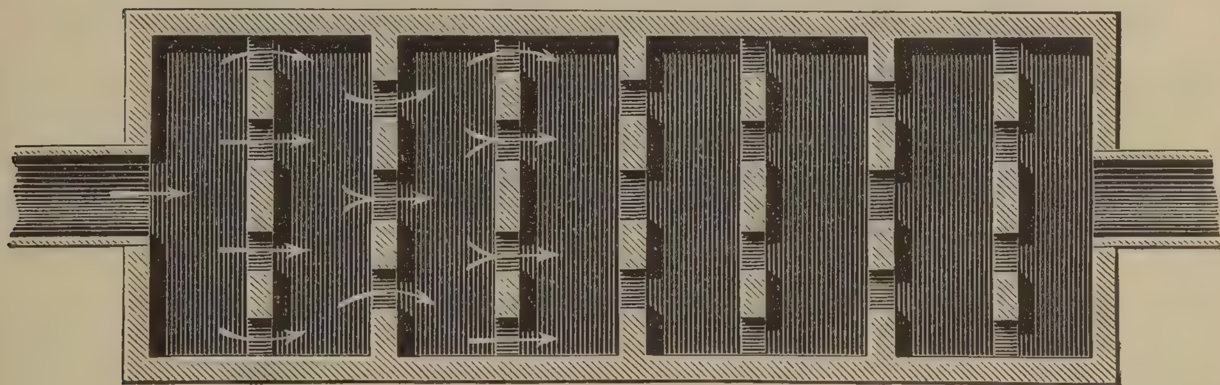


Fig. 132.

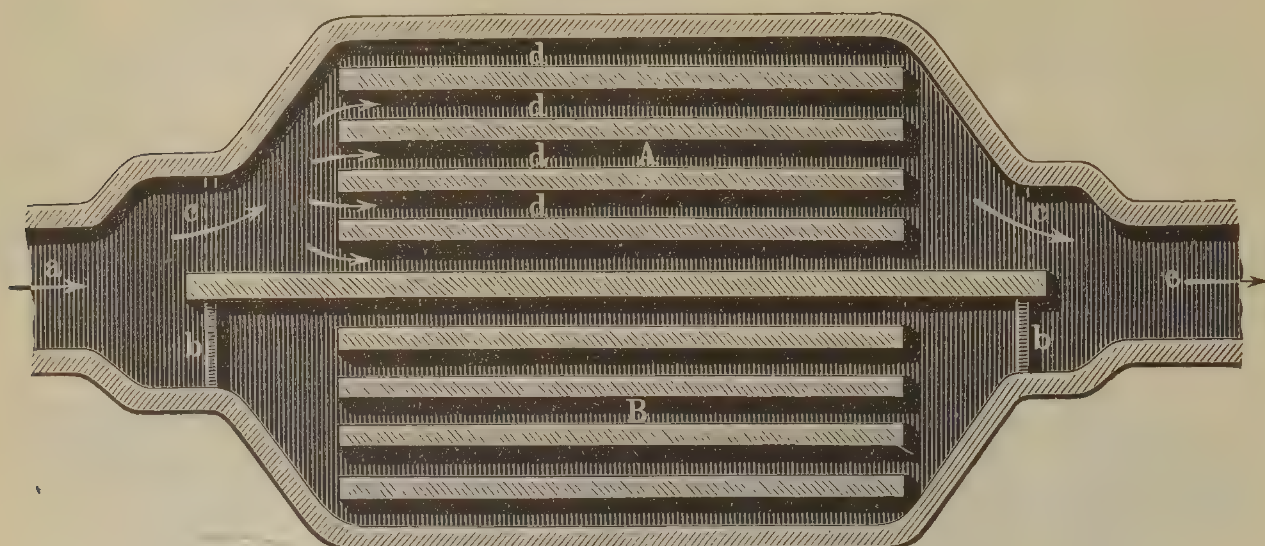


behandelt. (Aus der Patentbeschreibung ist nicht zu ersehen, wie ein solches Verfahren ökonomisch vorteilhaft gemacht werden könnte.)

Wo die Menge des Flugstaubes groß ist, was hauptsächlich bei arsenikalischen Erzen der Fall ist, aber auch bei manchen der Feinkiesöfen eintritt, reichen die gewöhnlichen Staubkammern nicht aus, welche ja gewöhnlich nur Erweiterungen des Gaskanals sind; man muß dann besondere Einrichtungen anwenden. Diese Sache ist in den Bleihütten und anderen Metallhütten gründlich durchprobiert, und sehr viele Apparate sind zu diesem Zwecke konstruiert worden. Eine vollständige Zusammenstellung derselben ist in der Broschüre von C. A. Hering: „Die Verdichtung des Hüttenrauches", Stuttgart 1888), S. 8 bis 36 gegeben. Viele der in Bleihütten und dergleichen angewendeten Vorrichtungen sind für Kiesöfen nicht brauchbar, weil sie aus Eisen konstruiert sind. Aber die allgemeinen Prinzipien bleiben immer dieselben: Der Flugstaub muß zum Absetzen gebracht werden durch Abkühlung, durch Ver-

minderung der Geschwindigkeit des Gasstromes und dadurch, daß man ihm große Oberflächen darbietet, an denen er anhaften kann. Alle diese Bedingungen werden mehr oder minder dadurch erfüllt, daß man die Gaskanäle genügend

Fig. 133.



lang und weit macht, aber dies genügt nicht für schlimme Fälle, besonders bei arsenikalischen Erzen. Der Fall wird hier dadurch kompliziert, daß die Abkühlung der Gase dem Kammerprozesse schaden kann und daß die langen Kanäle, besonders die im Zickzack geführten oder mit Anprallwänden versehenen, den

Fig. 134.

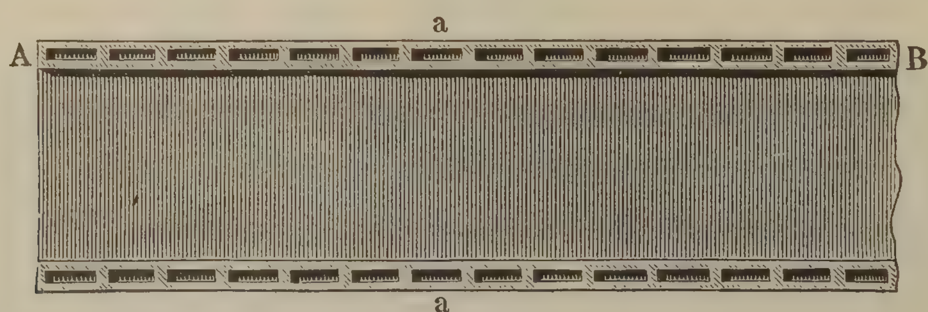
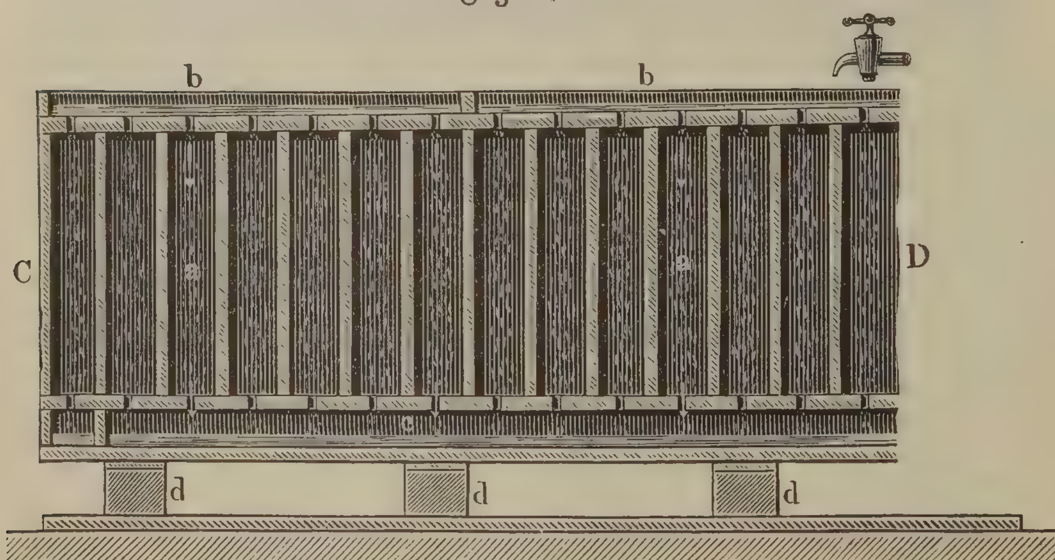


Fig. 135.



Zug sehr stören. Der letzterwähnte Nachteil ist sehr verringert worden, seitdem man erkannt hat, daß es nur in sehr schweren Fällen, z. B. bei mechanisch betriebenen Feinkiesöfen, erforderlich ist, die Gase in Kanälen, wie die in Fig. 131 und 132 (a. v. S.) skizzierten, zu führen (in der ersten Figur kann die Zeichnung

nach Belieben für einen Grundriß oder einen Längsschnitt genommen werden), wo der Gasstrom fortwährend an feste Oberflächen anprallt, daß man vielmehr die Verdichtungsoberflächen in der Richtung des Stromes selbst anordnen kann, wo sie dem Staub Gelegenheit geben, sich daran anzusetzen, ohne doch den Zug zu stören. Fig. 133 zeigt, wie dies in solcher Art geschehen kann, daß der Flugstaub ohne Unterbrechung des Prozesses ausgeräumt werden kann. Die durch *a* ankommenden Gase werden mittels Schieber entweder durch die Kammer *A* oder durch *B* geleitet. Im vorliegenden Falle sind die Schieber *b b* geschlossen, die Gase gehen also durch *A*. Jede Kammer ist durch dünne Wände *d d* in der Länge nach parallel laufende Kanäle geteilt; diese Wände können aus Mauerwerk, Tonplatten, Blei u. dergl. konstruiert sein. Das Gas wird in diesem Falle keine weitere Behinderung des Zuges als durch die unvermeidliche Reibung erleiden, und die Teilströme vereinigen sich wieder bei *e* in einen einzigen Hauptstrom. Wenn die Kammer *A* zu sehr mit Staub angefüllt ist, öffnet man die Schieber *b b*, schließt die Schieber *c c* und läßt nun die Gase durch *B* streichen, so daß man die Kammer *A* inzwischen von der Ansammlung von Flugstaub befreien kann.

Bei mechanisch betriebenen Feinkiesöfen muß man aber doch Flugstaubkammern mit gegen die Zugrichtung senkrecht gestellten Anprallwänden anwenden, wie sie z. B. in Fig. 101 und 102 a. S. 300 gezeigt sind, und kommt selbst damit noch nicht immer zum Ziele. Bei zu starker Zugbehinderung muß man dann mechanische Zugbeförderung anwenden, wie sie im 6. Kapitel beschrieben werden wird.

In vielen Fällen muß man zur Beseitigung des Flugstaubes die Gase auch noch künstlich abkühlen. Dies geschah früher zu Freiberg durch einen eigentümlichen mit Wasserkühlung versehenen Kanal, der in Fig. 134 und 135 (a. v. S.) gezeigt ist, wovon die zweite einen Längsschnitt nach der Linie *A B*, die erste einen Horizontalschnitt nach *C D* vorstellt. Die Seitenwände des Kanals werden durch eine große Anzahl von flachen Röhren *a a* gebildet, welche mit den Schmalseiten aneinander gelötet sind. Auf der Decke steht ein niedriger Trog *b*, der mit einem beständigen Strome von Wasser versehen ist, welches durch die in der Zeichnung gezeigten Löcher in die Räume *a a* und von diesen durch andere Löcher in den gemeinsamen Längskanal *c* fließt. Der Boden des Kanals hat keine Wasserkühlung, aber da er auf den Mäuerchen *d d* ruht, so ist er der Luftkühlung ausgesetzt. Diese Kanäle sind sehr kostspielig in der Anlage, verrichten aber ihre Dienste sehr gut und brauchen fast nie Reparaturen (Einzelheiten in dem Freiberger Jahrbuch 1879, S. 151, Taf. XII). Von den 2 bis $2^1/_2$ Proz. Arsen, welches im Durchschnitt in den Freiberger Erzen enthalten ist, werden 97 Proz. in diesen langen Kanälen verdichtet, wobei das Gas schließlich auf die äußere Lufttemperatur abgekühlt wird.

Im Jahre 1902 wurde mir jedoch aus Freiberg berichtet, daß man die langen wassergekühlten Kanäle wegen ihrer Kostspieligkeit nicht mehr brauche und sie durch einfache Bleikanäle, oder, wo die Hitze der Gase zu groß ist, durch gemauerte Kanäle ersetzt habe.

Nach Bauer (Jahrb. f. Berg- und Hüttenw. in Sachsen 1894, S. 39)

sind zur Bewältigung des Hüttenrauches außer den neun Schwefelsäuresystemen mit 30 Bleikammern noch Flugstaubkanäle von 8037 m Länge und 3,8 qm Querschnitt vorhanden. In dem Flugstaub waren im Jahre 1893 etwa 1137 kg Silber, 1656 Tonnen Blei und 917 Tonnen Arsenik, im Werte von 272000 Mk. enthalten. 80 Proz. des Flugstaubes werden gewonnen, 20 Proz. bisher noch verloren. Der jährliche Hüttenrauchschaden hat sich von 61000 auf 3600 Mk. vermindert. Zur Gewinnung der übrigen 20 Proz. Flugstaub werden Kanäle nach System Monier-Freudenberg angelegt. Zur Abkühlung der Gase um 1° C. braucht man in geschlossenen Monier-Kanälen 8,3 m, in freiliegenden 4,5 m Länge, in Bleiblechkanälen 3 m, in gemauerten 6 m.

Falding (Min. Ind. IX, 623) beschreibt einen von A. P. O'Brien konstruierten Staubfänger, der auf dem Zentrifugalprinzip beruht. Er arbeitet

Fig. 136.

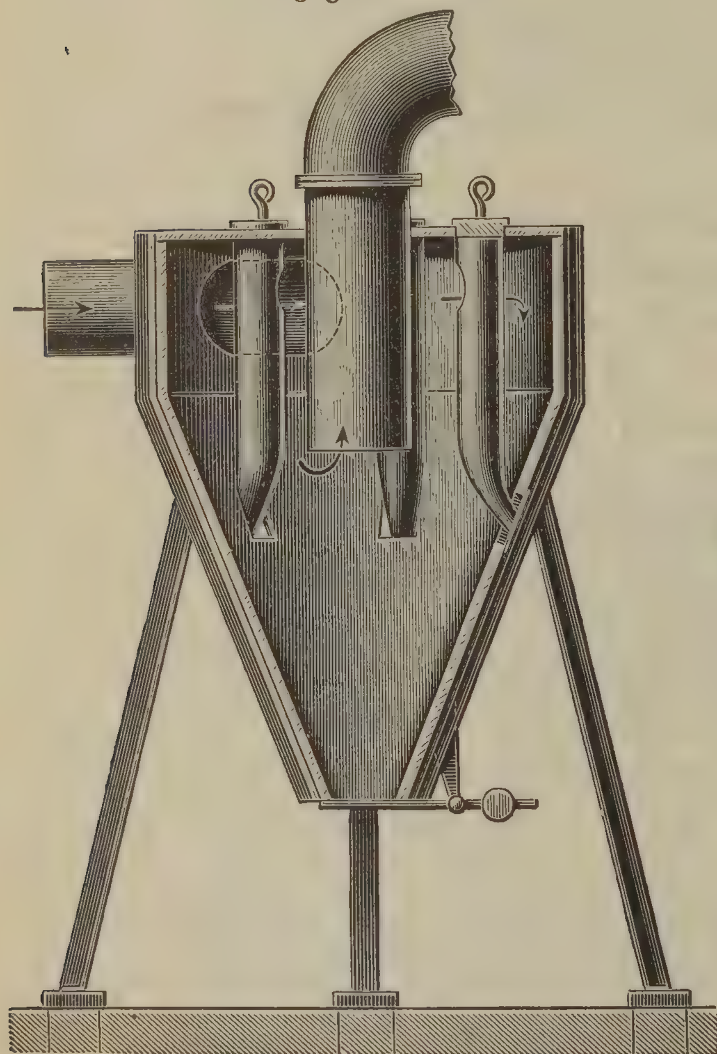
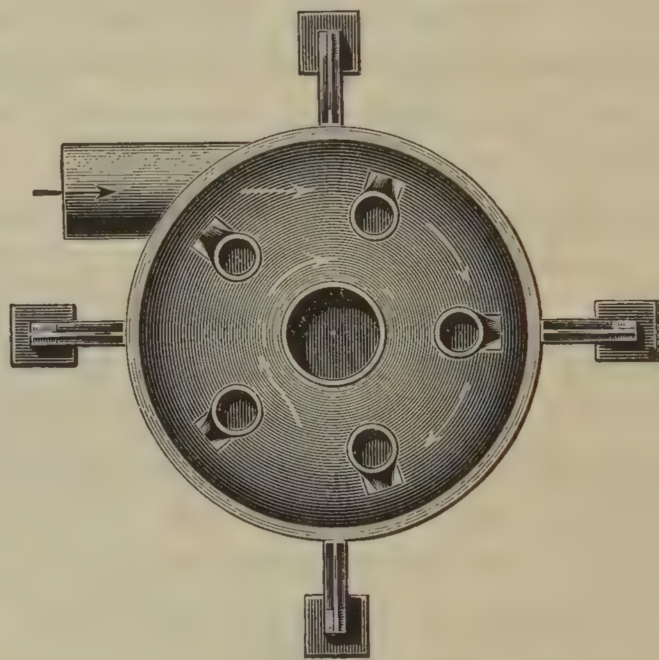


Fig. 137.



zusammen mit dem im 6. Kapitel beschriebenen gußeisernen Ventilator desselben Erfinders und empfängt das Gas von fünf Herreshoff-Öfen, von denen er 75 Proz. des Staubes zurückhält. Gleichzeitig dient er als Salpeterofen. Wie Fig. 136 und 137 zeigen, ist es ein trichterförmiger Körper, 2,4 m Durchmesser im cylindrischen Teile und 3,6 m hoch, mit 15 cm weiter Öffnung am Boden zum Austragen des Staubes. Er ist mit 100 mm starkem, feuerfestem Futter versehen. Das Gas kommt mit großer Geschwindigkeit (aus dem Ventilator) in dem Rohr oben an, bestreicht den Cylinder tangential und zieht durch ein Zentralrohr ab. Es nimmt dabei eine rotierende Bewegung an und läßt den schweren Staub fallen, welcher durch die Bodenöffnung automatisch

entfernt wird. Sechs röhrenförmige Salpeterkessel sind rings herum angebracht, die von oben beschickt und seitwärts entleert werden. (Augenscheinlich muß ein solcher Apparat noch mit gewöhnlichen Staubkammern von der S. 300 und 339 gezeigten Art kombiniert werden, wird diese aber sehr entlasten.)

Zur Darstellung von Sulfitcellulose sollte die schweflige Säure nicht nur von Flugstaub, sondern auch von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd möglichst frei sein. Man muß daher sehr gute Flugstaubkammern anwenden und das Gas auch besonders abkühlen, z. B. durch gußeiserne Röhren von 75 cm Durchmesser, die 15 oder 20 m auf- und ebenso viel absteigen; unten endigt diese Leitung in einem mit Blei gefütterten und mit Mannloch versehenen Rohre, das mit Eisenbohrspänen gefüllt ist. Hier sammelt sich die bei der Abkühlung kondensierte Schwefelsäure und wird von den Eisenspänen zurückgehalten. Die sich bildende Lösung von Eisenvitriol wird entfernt und die Eisenspäne nach Bedarf erneuert (Abbildung in Papier-Zeitung 1894, S. 2099 und 2180). Ein wirksamerer Apparat zur Entfernung von SO_3 und H_2SO_4 ist der von Nemethy (D. R.-P. Nr. 48285), bei dem die Röstgase durch eine große, mit Eisenbohrspänen u. dergl. beschickte Kammer hindurchstreichen, ehe sie in den Kühlapparat gelangen (vergl. S. 245).

Die Röstgase[1]).

1. Röstgas von Rohschwefel.

Atmosphärische Luft enthält rund 21 Volumprozente Sauerstoff und 79 Proz. Stickstoff (Argon u. s. w.). Könnte man allen Sauerstoff in Schwefeldioxyd umwandeln, so würde das Volum unverändert bleiben, da 1 Mol. O_2 auch 1 Mol. SO_2 gibt.

Wenn wir Sulfitcellulose fabrizieren wollen, so brauchen wir ein möglichst wenig überschüssigen Sauerstoff enthaltendes Röstgas. Aber um Schwefelsäure zu fabrizieren, müssen wir in den Ofen genügend Sauerstoff einführen, um später SO_3 zu bilden und außerdem noch einen gewissen, praktisch als nötig erkannten Überschuß. Schon für den ersten Zweck müssen wir die Menge des Sauerstoffs um 50 Proz. vermehren, da $2SO_2$ noch O_2 zur Umwandlung in $2SO_3$ brauchen; das theoretische Maximum von SO_2 im Röstgase würde dann 14 Proz. betragen, mit 7 Proz. O und 79 Proz. N. Aber in der Praxis müssen wir einen solchen Überschuß von Sauerstoff geben, daß im Austrittsgase noch etwa 5 Proz. O mit 95 Proz. N auftritt.

Bezeichnen wir nun das noch unbekannte Volum dieses überschüssigen, auf je 100 Vol.-Tle. des nach der Theorie zusammengesetzten Gasgemenges

[1]) Ein Teil der hier folgenden Ausführungen ist den in den früheren Auflagen wörtlich gegebenen Berechnungen von Schwarzenberg entnommen. Wo von Stickstoff die Rede ist, ist darunter auch Argon, Helium und die anderen in der Atmosphäre neuentdeckten Gase mit verstanden, welche ebenso indifferent für den Schwefelsäureprozeß wie der atmosphärische Stickstoff sind.

nötigen Sauerstoffs mit x, so müssen mit demselben $\frac{79}{21}x$ Vol.-Tle. Stickstoff zugeführt werden. Dazu kommen 79 Vol.-Tle. Stickstoff, welche mit den zur Bildung von 14 Vol.-Tln. Schwefelsäure und dessen Umwandlung in Schwefelsäure erforderlichen 21 Vol.-Tln. Sauerstoff eintreten. Das Volum des gesamten Stickstoffs und dasjenige des außerdem zur Schwefelsäurebildung nötigen überschüssigen Sauerstoffs, welche für je 14 Vol. Schwefeldioxyd in die Bleikammern eingeführt werden und wieder aus denselben austreten, beträgt also zusammen

$$79 + \frac{79}{21}x + x = 79 + \frac{100}{21}x.$$

x soll aber 5 Proz. oder $^1/_{20}$ dieses Volums ausmachen. Wir haben also die Gleichung:

$$x = {}^1/_{20}\left(79 + \frac{100}{21}x\right) = \frac{79}{20} + \frac{5}{21}x.$$

Daraus folgt:

$$x - \frac{5}{21}x \quad \text{oder} \quad \frac{16}{21}x = \frac{79}{20},$$

also

$$x = \frac{79\,.\,21}{20\,.\,16} = 5{,}18 \text{ Vol.-Tle.},$$

das heißt: es sind außer den oben angegebenen theoretischen Gasmengen noch als Überschuß 5,18 Vol.-Tle. Sauerstoff nebst den zugehörigen $5{,}18 \cdot \frac{79}{21} = 19{,}50$ Volumteilen Stickstoff nötig. Das Gasgemenge, welches in die Bleikammern eingeführt resp. im Schwefelofen gebildet wird, soll demnach enthalten:

	auf je	14,00 Vol.-Tle.	Schwefeldioxyd
7 + 5,18 =		12,18 „	Sauerstoff und
79 + 19,50 =		98,50 „	Stickstoff
	Summa	124,68 Vol.-Tle.	

Daraus berechnet sich für 1 Liter dieses Gasgemenges folgende Zusammensetzung:

0,1123 Liter	Schwefeldioxyd
0,0977 „	Sauerstoff
0,7900 „	Stickstoff
Summa 1,0000 Liter.	

Das heißt: Die normale Menge SO_2 im Rostgas von Schwefelöfen ist 11,23 Vol.-Proz.

Diese normale Menge kann bei genügender Sorgfalt wirklich erreicht werden, aber meist bleibt man in der Praxis darunter.

2. Röstgase von Schwefelkies.

Hier ändert sich die erforderliche Luftmenge sehr. Wir werden ihr Verhältnis für das Eisenbisulfuret oder den reinen Schwefelkies berechnen. Dieser enthält

in 100 Tln. $46^2/_3$ Tle. Eisen und $53^1/_3$ Tle. Schwefel. Wenn auch bei der Verbrennung von dichtem Schwefelkies nicht immer alles Eisen bis zu Eisensesquioxyd (Fe_2O_3) oxydiert wird, indem sich zuweilen etwas magnetisches Eisenoxyd (Fe_3O_4) bildet, so müssen wir doch in der Rechnung die vollständige Verwandlung des Eisens in Eisensesquioxyd als das normale Verhältnis voraussetzen, welches zu erstreben ist, um den Schwefel so viel als möglich zu benutzen. Demnach erfordern 2 Mol. oder 240 Tle. Eisenbisulfuret: 3 At. oder 48 Tle. Sauerstoff zur Oxydation des Eisens und weitere 8 At. oder 128 Tle. Sauerstoff zur Verwandlung ihrer 4 At. oder 128 Tle. Schwefel in Schwefeldioxyd. Im ganzen sind also 11 At. oder 176 Tle. Sauerstoff zur Verbrennung nötig. Außerdem müssen noch 4 At. oder 64 Tle. Sauerstoff zur Verwandlung der gebildeten 4 Mol. oder 256 Tle. Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zugeführt werden. Aus Vorstehendem berechnet sich, daß auf je 1000 Tle. Eisenbisulfuret

	200	Tle. Sauerstoff zur Oxydation des Eisens,
	$533^1/_3$	„ „ „ Bildung des Schwefeldioxyds,
	$266^2/_3$	„ „ „ Verwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure,
zusammen	1000	Tle. Sauerstoff nötig sind.

Nun ist aber ein Überschuß von Sauerstoff anzuwenden, welcher etwas größer als bei der Arbeit mit Schwefel sein, und etwa 6,4 Vol.-Tle. auf je 93,6 Vol.-Tle. des aus den Bleikammern abziehenden Stickstoffs, oder 6,4 Vol.-Proz. vom Gemenge beider Gase in trockenem Zustande betragen mag. Bezeichnen wir nun das unbekannte Volum des überschüssigen Sauerstoffs, welcher auf je 1000 g Schwefel, der in Form von Eisenbisulfuret verbraucht wird, einzuführen ist, mit x Liter, so beträgt das Volum des Stickstoffs, von welchem er begleitet ist, $\frac{79}{21}x$ Liter. Beide Gasmengen und die 4933,3 Liter Stickstoff, welche mit dem für die Verbrennung und Schwefelsäurebildung nötigen Sauerstoff eingeführt werden, bilden zusammen das austretende Gasgemenge, dessen Volum also

$$4933{,}3 + x + \frac{79}{21}x = 4933{,}3 + \frac{100}{21}x$$

beträgt.

x soll aber $\frac{6{,}4}{100}$ dieses Volums betragen.

Wir haben also die Gleichung:

$$x = \frac{6{,}4}{100}\left(4933{,}3 + \frac{100}{21}x\right).$$

Daraus folgt:

$$x = 454{,}1.$$

Es sind demnach auf je 1000 g oder 1 kg Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfuret verbrannt werden, außer den oben nach der Theorie berechneten

6244,7 Litern Luft noch als Überschuß 454,1 Liter Sauerstoff nebst den zugehörigen

$$\frac{454{,}1 \cdot 79}{21} = 1708{,}4 \text{ Stickstoff,}$$

d. i. 2162,5 Liter Luft, also im ganzen 8407,2 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck einzuführen.

Während für je 1 kg freien Schwefels, welches verbrannt wird, 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck nötig sind, erfordert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie in Form von Eisenbisulfuret verbrannt wird,

$$\frac{8407{,}2}{6199} = 1{,}356 \text{ mal}$$

so viel Luft, als wenn man sie in freiem Zustande verbraucht.

Das vorstehende Verhältnis ändert sich für die Gasmengen, welche in die Bleikammern eintreten. Denn bei der Verbrennung von Eisenbisulfuret bleibt ein Teil des Sauerstoffs mit dem Eisen zurück, während bei der Verbrennung von Schwefel die gesamte Luftmenge in die Bleikammern gelangt und bei gleicher Temperatur und Spannung ihr Volum beibehält, weil Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Schwefel zu Schwefeldioxyd sein Volum nicht ändert.

Die oben gefundenen 8407,2 Liter Luft, welche für je 1000 g in Form von Eisenbisulfuret benutzten Schwefels in den Brenner einströmen, liefern folgende, auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck berechnete Gasmengen in die Bleikammern, nämlich:

699,4	Liter	Schwefeldioxyd, welche aus dem gleichen Volum Sauerstoff entstanden sind,
349,7	„	Sauerstoff, welche zur Verwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure nötig sind, und
454,1	„	Sauerstoff als Überschuß, ferner
4933,3	„	Stickstoff, welche mit dem nach der Theorie nötigen Sauerstoff einströmen, und
1708,4	„	Stickstoff, welche mit dem überschüssigen Sauerstoff einströmen,

zusammen 8144,9 Liter, welche 699,4 Liter Schwefeldioxyd,
349,7 + 454,1 = 803,8 „ Sauerstoff und
4933,3 + 1708,4 = 6641,7 „ Stickstoff enthalten.

Hiernach besteht das normale Gasgemenge bei der Röstung von Schwefelkies, welches in die Bleikammern einströmen soll, aus:

8,59	Vol.-Proz.	Schwefeldioxyd,
9,87	„	Sauerstoff,
81,54	„	Stickstoff,
100,00	Vol.-Proz.	

In den meisten Fabriken beträgt das Schwefeldioxyd weniger als 8,59 im Durchschnitt und es sinkt sogar zuweilen unter 6 Vol.-Proz. des Gasgemenges herab. Es versteht sich von selbst, daß sich dann die Produktion für einen bestimmten Kammerraum entsprechend vermindert, wenn man die Schwefelsäurebildung nicht durch vermehrten Verbrauch von Salpetersäure beschleunigt. Wir werden im 7. Kapitel hierauf zurückkommen.

Um Calciumbisulfit für Sulfitcellulose-Fabrikation zu machen, sind von den obigen abweichende Bedingungen zu beachten. Natürlich braucht man hier nicht den zur Bildung von SO_3 nötigen und den außerdem im Überschuß für den Bleikammerprozeß erforderlichen Sauerstoff; im Gegenteil soll die Bildung von SO_3 möglichst beschränkt werden. Wenn man die durch die Gleichung $2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$ erfordernde Sauerstoffmenge genau anwenden könnte, so würde das Röstgas 16 Vol.-Proz. SO_2 haben. Praktisch soll man nicht über 11 Proz. SO_2 hinausgehen, weil sonst die Brenner zu heiß gehen, wodurch Sublimation von Schwefel und Sauenbildung eintritt. Harpf gibt im Wochenbl. f. Papierfabr., Biberach 1901, Nr. 23, 25, 27 einige Berechnungen für diesen Fall, welche nichts Wichtiges enthalten.

3. Röstgas von Zinkblende.

Die folgenden Berechnungen sind nach Hasenclever (Chem. Ind. 1884, 79) gegeben.

Reine Blende, ZnS, besteht aus 63 Gewtln. Zn + 32 Gewtln. S. Zur Verbrennung derselben in $ZnO + SO_2$ gehören $3 \times 16 = 48$ Tle. Sauerstoff, zur Umwandlung von SO_2 in SO_3 nochmals 16 Tle. Sauerstoff, zusammen für 95 ZnS (mit 32 S) : 64 O. Dies bedeutet, daß jedes Kilogramm Schwefel der Blende 2 kg Sauerstoff, oder 1398,7 Liter von 0° und 760 mm, mit 5258,0 Liter Stickstoff = 6656 Liter Luft verbraucht. Außerdem braucht man einen Überschuß von Sauerstoff im Austrittsgase, den man bei Annahme von 6,4 Proz. O in diesem Gase durch folgende Formel findet:

$$n = \frac{6{,}4}{100}\left(5258 + \frac{100}{21}n\right) = 484{,}0 \text{ Liter Sauerstoff,}$$

wozu nun kommt 1820,7 „ Stickstoff,

2304,7 Liter Luft.

Folglich besteht das Röstgas von 1 kg Blende aus:

699,4 Liter SO_2,
349,7 „ O zur Bildung von SO_3,
484,0 „ O im Überschuß,
5258,0 „ N als Begleiter des theoretisch notwendigen Sauerstoffs
1820,7 „ N „ „ „ überschüssigen Sauerstoffs,

8611,8 Liter Gas.

Oder 100 Vol. des Blenderöstgases enthalten:

8,12 Vol. SO_2,
9,69 „ O,
82,19 „ N.

Wie aus Hasenclevers Berechnung ersichtlich ist, steht das stärkste der Theorie nach aus Blende erhältliche Röstgas dem aus Schwefelkies erhältlichen (S. 346) nur wenig nach. Aber abgesehen davon, daß hier ebenso wie bei der Verbrennung von Schwefel und Kies die theoretischen Zahlen durch die Bildung von Schwefelsäureanhydrid modifiziert werden, besteht bei den älteren Blendeöfen ein weit gewichtigerer Grund dafür, daß in der Praxis der Prozentgehalt der Blendegase weit unter dem Theoretischen bleibt. In jenen Öfen wurde nur die Hälfte oder höchstens zwei Drittel des Schwefels als SO_2 (wohl auch mit etwas SO_3) erhalten; die andere Hälfte resp. ein Drittel blieb im Zustande von $ZnSO_4$ zurück, während doch der allen vier Atomen O des $ZnSO_4$ entsprechende Stickstoff in das Röstgas überging. Daher mußte es früher für sehr günstig angesehen werden, wenn Blenderöstgas 5 oder höchstens 6 Proz. SO_2 enthielt, während bei neueren Öfen allerdings bessere Gase erhältlich sind, welche den Kiesöfenröstgasen wenig nachgeben.

Nach Berichten aus 1902 enthalten die Blenderöstgase bei normalem Betriebe auch bei armen Erzen selten unter 6 Proz., durchschnittlich 6 bis 7,5 Proz. SO_2; daneben auch viel SO_3 (vergl. S. 351).

Bei der Röstung im Pyritofen bildet sich neben dem Schwefeldioxyd noch stets Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid). Diese Tatsache ist schon längst bekannt, und 1852 von Wöhler und Mahla, dann von Plattner (Die metallurgischen Röstprozesse, 1856) durch viele Versuche in der Weise erklärt worden, daß sehr viele Körper, zu denen unter anderen auch das im Kiesofen in Menge vorhandene Eisenoxyd gehört, das Schwefeldioxyd dazu disponieren, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäureanhydrid zu vereinigen. Wie wir schon früher gesehen haben, und im 11. Kapitel ausführlich sehen werden, wird diese Reaktion geradezu zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzt. Eine andere naheliegende Erklärung ist die, daß sich im Kiesofen an kälteren Stellen Sulfate des Eisens bilden, welche an den heißeren Stellen sich wieder in Eisenoxyd und Anhydrid spalten. Diese Erklärung reicht aber nicht zu für Fortmanns Versuche [Dingl. polyt. Journ. **187**, 155; Wagners Jahresber. f. 1868 (**14**), S. 167], wonach die weißen Nebel von Anhydrid schon im ersten Moment der Entzündung der Kiese auftreten. Scheurer-Kestner erklärt (Bull. de la Soc. Chim. 1875, **23**, 437) jenen Vorgang aus der längst bekannten Tatsache, daß Eisenoxyd durch allmähliche Abgabe und Wiederaufnahme von Sauerstoff als oxydierender Körper wirken könne. Wir müssen aber bedenken, daß selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel etwas SO_3 entsteht (s. u.).

Nach Fortmanns im kleinen Maßstabe angestellten Versuchen (a. a. O.) würde bei der Röstung von Schwefelkies sogar viel mehr Schwefeltrioxyd als Dioxyd entstehen, nämlich nach einem Versuche viermal so viel, nach einem

anderen im Verhältnisse von 5 : 3. Seine Versuche sind augenscheinlich ganz irrig, infolge der von ihm angewendeten unrichtigen Analysenmethode. Scheurer-Kestner (a. a. O.) fand bei direkten Versuchen nur 2 bis 3 Proz. der ganzen schwefligen Säure in Trioxyd verwandelt, aber allerdings ein noch größeres Defizit im Sauerstoffgehalt der Gase, als dieser Bildung entspricht, und auch durch die spätere Diskussion zwischen Bode (Dingl. polyt. Journ. **218**, 325) und Scheurer-Kestner (ebend. **219**, 512) wurde die Sache nicht weiter aufgeklärt.

Um die Frage der Bildung des Schwefeltrioxyds beim Rösten von Pyrit durch genauere Methoden zu entscheiden, als früher angewendet worden waren, namentlich von Fortmann, habe ich mit Salathe eine Reihe von Versuchen angestellt (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1824). Es stellte sich heraus, daß man das Schwefeltrioxyd nicht, wie Scheurer-Kestner es getan hatte, durch Chlorbaryumlösung auffangen und bestimmen konnte, weil auch chemisch reines Schwefeldioxyd mit Chlorbaryumlösung bei Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat gibt. Dagegen konnte man, wie durch Kontrollversuche festgestellt wurde, völlig genaue Resultate erhalten, wenn man die Gase durch titrierte, im Überschuß befindliche Jodlösung leitete, den nicht verbrauchten Teil der letzteren mit Natriumarsenit zurücktitrierte und in einem anderen Teile der Flüssigkeit die sämtliche gebildete Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmte. Durch das Zurücktitrieren erfuhr man die Quantität des aufgenommenen Schwefeldioxyds, durch Subtraktion der entsprechenden Zahl von der Gesamtschwefelsäure diejenige des Trioxyds. Es ergab sich in zwei Versuchen beim Rösten von feingepulvertem, spanischem, kupferhaltigem Schwefelkies mit 48,62 Proz. Schwefel, in einer Glasröhre im Luftstrome:

	I.	II.
Schwefel erhalten als SO_2	88,02	88,78 Proz.
" " " SO_3	5,80	6,05 "
" " im Rückstand . .	3,43	5,17 "
" -Verlust	2,75	

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	I.	II.
als SO_2	93,83	93,63 Proz.
" SO_3	6,17	6,37 "

Zwei andere Versuche wurden in der Art angestellt, daß in dem Glasrohre noch 50 g von völlig ausgeglühten Röstrückständen desselben Kieses in Stücken von Erbsengröße vorgelegt wurden. Man fand dann:

	III.	IV.
Schwefel als SO_2	79,25	76,90 Proz.
" " SO_3	16,02	16,84 "
Rückstand und Verlust	4,73	6,26 "

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	III.	IV.
als SO_2	83,18	82,00 Proz.
„ SO_3	16,82	18,00 „

Im großen wird das Verhältnis nicht so günstig für die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sein, als bei den letzten beiden Versuchen, weil dabei die Röstgase durch verhältnismäßig viel weniger glühendes Eisenoxyd als bei unseren Versuchen streichen.

Weitere in meinem Laboratorium angestellte Versuche (Chem. Ztg. 1883, S. 29) zeigten, daß bei der Verbrennung von Schwefelkies im Luftstrome 5,05 Proz., beim Durchleiten der Gase durch eine Schicht von glühenden Kiesabbränden aber 15,8 Proz. des Gesamtschwefels als SO_3 auftrat, was obige Ergebnisse durchaus bestätigt. Selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel für sich fanden sich noch 2,48 bis 2,80 Proz. desselben in SO_3 umgewandelt, und diese Menge steigerte sich auf 9,5 bis 13,1 Proz., wenn die Gase durch rotglühende Pyritabbrände geleitet wurden.

Auch Hempel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 1455) fand bei Verbrennung von Schwefel unter gewöhnlichem Atmosphärendruck 2 Proz. desselben in SO_3 umgewandelt; bei Verbrennung unter einem Drucke von 40 bis 50 Atmosphären jedoch ging etwa die Hälfte alles Schwefels in SO_3 über.

Scheurer-Kestner untersuchte späterhin mehrmals Röstgase aus Pyritöfen in dieser Richtung (Bull. Soc. Chim. **43**, 9; **44**, 98). Wir geben hier einige der von ihm zu verschiedenen Zeiten gefundenen Zahlen, A. von einem Stückkiesofen, B. von einem Malétraschen Feinkiesofen.

	Vol.-Proz. SO_2	SO_3 in Proz. des Gesamtschwefels	
A. Stückkiesofen	7,3	2,8	Durchschnitt 3,1.
	7,5	5,8	
	6,5	1,2	
	6,6	1,0	
	8,3	0,0	
	9,9	2,8	
	6,2	8,4	
B. Feinkiesofen	8,2	3,0	Durchschnitt 3,5.
	9,0	6,8	
	7,6	0,4	
	11,3	0,8	
	7,7	1,0	
	8,7	2,5	
	8,7	9,3	
	7,6	4,1	

Die hier gefundene Menge von SO_3 ist also sehr unregelmäßig, zwischen 0 und 9,3 Proz. des Gesamtschwefels schwankend; der Durchschnitt ist geringer als bei meinen Laboratoriumsversuchen mit Schwefelkies [1]).

[1]) Harpf (Dingl. Journ. **301**, Heft 2) hat Scheurer-Kestners Resultate ganz irrig ausgelegt, wie ich ebend. (Heft 4) gezeigt habe.

F. Fischer (Dingl. polyt. Journ. 258, 28) gibt folgende Resultate, welche zugleich die Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase von verschiedenen Etagen eines Malétra-Ofens zeigen.

		SO_2 Proz.	SO_3 Proz.	O Proz.
A. Etagenofen . .	Zweite Platte von unten .	0,96	0,44	18,4
	Vierte „ „ „ .	1,52	0,68	16,6
	Sechste „ „ „ .	3,81	0,97	12,5
	Sammelkanal	8,26	1,34	5,9
	„	7,53	1,27	7,5
B. Etagenofen . .	Sechste Platte von unten .	8,43	3,17	3,9
	„ „ „ „ .	4,92	0,68	10,7
	Zweite „ „ „ .	2,48	1,42	14,8
	Vierte „ „ „ .	2,62	0,78	16,0
	Sammelkanal	5,80	0,65	10,6
C. Stückkiesofen .		Bis 9,3	2,1	5

Die von ihm angewendete Methode, wobei der von ihm abgeänderte Orsat-Apparat in Anwendung kam (vergl. unten S. 360), gestattet sehr schnelles Arbeiten, aber keine große Genauigkeit, woraus die im Verhältnis zu SO_2 auffällig große Menge von SO_3 sich erklären mag.

In Blende-Röstgasen kommt, nach Auskunft der Chemischen Fabrik Rhenania aus 1902, sogar bis zu 25 Proz. [doch wohl nur selten!] des Gesamtschwefels in Form von SO_3 vor, bestimmt nach meiner Methode (vergl. S. 349).

Wenn die Röstgase nicht noch heiß in den Gloverturm gehen und nach alter Art abgekühlt werden, so kondensiert sich das meiste SO_3 als Schwefelsäure, da mehr als genügend Wasser dafür in der Luft und dem Pyrit enthalten ist. Gehen die Gase aber in einen Gloverturm, so hält dieser natürlich alles in den Röstgasen enthaltene SO_3 in Form von H_2SO_4 zurück. Dies ist eine sehr wichtige Tatsache zur Beurteilung des Ganges der Schwefelsäurefabrikation, wie wir später sehen werden.

Die konstante Anwesenheit von SO_3 in verschiedenen Verhältnissen im Röstgase ist natürlich, wie wir später sehen werden, ein die Reichsche Probe (S. 355) stark beeinflussender Umstand, da diese nur SO_2 anzeigt. Auch verursacht sie Mangel an Sauerstoff und Überschuß von Stickstoff in den Gasanalysen. Bisher hat sich bei den vielen Analysen von Röstgasen aus Kiesöfen kein zufriedenstellendes Verhältnis zwischen den gefundenen Beträgen von SO_2, SO_3, O und N auffinden lassen, wie sich aus den Streitigkeiten zwischen Scheurer-Kestner und Bode herausstellt (vergl. oben S. 348); ebenso wenig bei Büchners Analysen (Berl. Ber. 7, 1665) und bei den eben angeführten von F. Fischer. Die Abweichungen der berechneten von der gefundenen Menge Sauerstoff sind sehr bedeutend.

Eine andere, ebenfalls nicht gut quantitativ verfolgbare Quelle von Verdünnung der Röstgase liegt darin, daß im Röstrückstande nicht reines Eisen-

oxyd, sondern zum Teil Sulfate des Eisens bleiben. Diese werden immer mehr Sauerstoff zurückhalten als Eisenoxyd, Fe_2O_3, und daher muß sich der diesem überschüssigen Sauerstoff entsprechende Stickstoff in den Röstgasen vorfinden.

Auf der anderen Seite wird freilich etwas Stickstoff von der berechneten Menge in Abrechnung kommen müssen, wenn im Röstrückstande Eisenmonosulfuret, FeS, vorhanden ist, und werden die Gase im Verhältnis dazu reicher sein, was freilich höchst wenig betragen wird.

Schließlich muß man auch in den Fabriken, welche mit Salpetermischung gleich hinter den Brennern arbeiten, die dadurch entstehende Verdünnung der Röstgase in Betracht ziehen. Die berechnete Dampfdichte der Salpetersäure ist nach Gmelin-Kraut = 2,17823, und der Einfachheit wegen wollen wir nur diese in Rechnung ziehen, da die Salpetersäure jedenfalls bei weitem den größten Teil der aus der Salpetermischung abgegebenen Gase ausmacht. Sie weicht also nur unbedeutend von derjenigen des Schwefeldioxyds ab, die 2,21126 beträgt, und wir werden bei den kleinen Mengen, um die es sich handelt, keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir beide gleich setzen. Nun verbraucht man bei normalem Betrieb und bei Anwendung eines Salpetergasaufhalters sicher nicht über (meist erheblich unter) 5 Proz. von dem verbrannten Schwefel an Salpeter, was 3,7 Proz. an Salpetersäurehydrat (NHO_3) entspricht, und auf das Schwefeldioxyd gerade die Hälfte = 1,85 Proz. ausmacht. Es wird also auf eine Gasmischung, welche ohne die Salpetersäure 8,59 Vol.-Proz. SO_2 enthält, noch $\frac{1,85 \times 8,59}{100}$ Salpetersäuredampf kommen, was ihr Volum nur auf 100,1589 bringen und den Prozentgehalt an Schwefeldioxyd in dem Gesamtvolum auf 8,576 vermindern würde: eine minimale, gar nicht durch die Analyse wahrzunehmende Größe. Selbst wenn man die Salpetersäure nicht als solche, sondern teilweise als NO_2 oder N_2O_3 in den Röstgasen enthalten annimmt, hat sie noch keinen merklichen Einfluß auf die Analysen; und selbst dann nicht, wenn man die Gasprobe an einer Stelle entnimmt, wo die vom Gay-Lussacturm herkommende „Nitrose" ebenfalls schon in den Kreislauf übergegangen ist.

Immerhin stimmen fast alle genannten Umstände dahin überein, daß sie den Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd etwas vermindern, und man muß daher die S. 344 und 346 dafür angeführten Zahlen, nämlich

11,23 Vol.-Proz. bei Verbrennung von Schwefel,
8,59 „ „ „ „ Schwefelkies

als Maximalzahlen ansehen, denen man in der Praxis nur nahe kommen, welche man aber wohl kaum je genau erreichen wird, und welche man nie überschreiten sollte, um dem Kammerprozeß nicht zu schaden.

Wenn man das Schwefeldioxyd in den Röstgasen bestimmt, so drückt dies den Charakter der Röstung schon hinreichend aus, da der Sauerstoffgehalt des Gases notwendigerweise im umgekehrten Verhältnis zu dem Schwefeldioxyd stehen muß, obwohl nicht genau, da hier die Anhydridbildung u. s. w. ins Spiel kommt. In der Praxis findet man meist 11 bis 13 Proz. Sauerstoff in guten Röstgasen.

Die unzähligen praktischen Beobachtungen, welche über den Gehalt der Röstgase in den chemischen Fabriken angestellt worden sind, haben ergeben, daß man sich bei sehr gutartigen Schwefelkiesen obigen Maximalziffern sehr nähern kann, während man bei anderen, schwerer brennenden oder andere Metallsulfurete enthaltenden Sorten nur auf 7 bis 7½ Proz. SO_2 im Röstgase kommt (vergl. z. B. Büchner, Dingl. polyt. Journ. **215**, 557). Natürlich wird man, bei der Schwierigkeit, die Gasentwickelung völlig gleichmäßig zu halten, bei verschiedenen im Laufe eines Tages gemachten Beobachtungen manchmal mehr, manchmal weniger als die obigen Zahlen erhalten (z. B. Scheurer-Kestner, in Dingl. polyt. Journ. **219**, 517, an einem Tage: 6,5 — 6,5 — 6,0 — 8,0 — 9,0 — 8,7), und die letzteren gelten nur für die Durchschnittsprozentigkeit der Röstgase. Als Minimalziffer, unter welche die Gase bei wirklichem Schwefelkies sicher nie kommen sollten, kann man wohl 6, als gewöhnliche Durchschnittsziffer 7 bis 8 Vol.-Proz. Schwefeldioxyd annehmen. Findet man weniger, so beschränkt man den Zug, findet man mehr, so läßt man mehr Luft zu.

Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 298) gibt eine Menge von in seiner Fabrik angestellten Röstgasanalysen, wobei jedoch gar keine Rücksicht auf die darin enthaltene SO_3 genommen ist. Das Erz ist 50 prozentiger spanischer Kies. Folgendes sind die Grenzwerte seiner Beobachtungen, die allerdings ziemlich niedrige Zahlen zeigen:

	SO_2	Sauerstoff
Stückkiesöfen	4,97 bis 6,33	9,60 bis 11,21 Proz.
Etagenöfen, ältere	6,03 „ 7,02	9,10 „ 10,00 „
„ anderes Erz . .	6,34 „ 7,43	7,78 „ 8,82 „
Neue Etagenöfen	4,86 „ 7,03	8,98 „ 10,68 „

Die Temperatur der Gase aus den Stückkiesöfen war beim Eintritt in den Gloverturm zwischen der Schmelzhitze des Zinks (412°) und derjenigen des Antimons (432°), diejenige des Gases aus den Etagenöfen, welche einen längeren Weg durch Flugstaubkammern zu machen hatten, überschritt nicht Bleischmelzhitze (326°).

Die obigen Angaben beziehen sich auf eigentlichen Schwefelkies, d. h. solchen, welcher nur wenige Prozente von anderen Metallsulfureten enthält. Wenn man die letzteren allein rösten muß, also z. B. als Vorbereitung zur metallurgischen Verwertung, so kann man nur ärmere Gase erzielen, teils weil mehr Sulfate im Rückstande bleiben, für welche entsprechender Stickstoff in die Gase eingeht, teils weil man sie überhaupt mit mehr Überschuß an Luft rösten muß (vergl. jedoch über Zinkblende oben S. 347).

Nach Bode (Gloverturm S. 88) geben z. B. zu Oker arme Erze mit 27 Proz. Schwefel, wovon aber nur 22 Proz. an Eisen gebunden, der Rest als Zinkblende und Baryumsulfat vorhanden ist, Röstgase mit 5 Vol.-Proz. SO_2. Bleistein gibt Gase mit 5 bis 5½ Vol.-Proz.; Kupferrohstein mit 34 Proz. Cu, 28 Proz. Fe und 28 Proz. S : 5½ Vol.-Proz. SO_2.

Nach Wunderlich (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe **1**, 74) und

Bräuning (Preuß. Zeitschr. f. Berg- usw. Wesen 1877, S. 140) enthalten die Röstgase zu Oker 5 bis 7 Vol.-Proz. SO_2; die Temperatur derselben beträgt bei schwefelreichen Erzen über 360°, bei schwefelärmeren etwa 230°.

In Stolberg kommen die Gase aus den Blenderöstöfen meist über 300°, zuweilen 400° warm im Gloverturm an. (Auskunft von 1902.)

Bei Kiesofengasanalysen wird häufig der Umstand übersehen, daß ohne Reduktion der Gasvolumina auf 0° und 760 mm erhebliche Fehler begangen werden, wenn man, wie bei Reichs Methode, die abgelesenen Raumteile mit einer bestimmten, natürlich auf 0° und 760 mm reduzierten Menge SO_2 vergleicht. Die Bestimmungen des SO_2 fallen dadurch meist zu niedrig aus.

Man nimmt gewöhnlich an, daß ein Gehalt von 4 Vol.-Proz. SO_2 in dem in die Bleikammer eintretenden Gasgemisch der geringste ist, bei dem man noch Schwefelsäure ohne direkte ökonomische Einbuße machen kann. Hiervon kann es natürlich lokale Ausnahmen geben. In Freiberg nimmt man das Minimum, bei dem man noch ohne Geldverlust arbeiten kann, zu 4 bis $3^1/_2$ Proz. SO_2 an; man röstet dort sehr verschiedenartige, schwefelarme und stets arsenreiche Erze und Hüttenprodukte als Vorbereitung für Schmelzprozesse, und erhält doch durchschnittlich Röstgase mit 5 bis 7 Proz. SO_2.

Vergleichung von Rohschwefel und Schwefelkies (bezw. Blende) als Material für die Schwefelsäurefabrikation.

Die Vergleichung der für die Röstgase gefundenen Prozentziffer an Schwefeldioxyd zeigt sofort, daß man bei Anwendung von Rohschwefel reichere Gase als bei der von Schwefelkies oder Blende erhalten kann, und zwar ist das Verhältnis nach obiger Berechnung 1 : 1,314; das heißt, unter sonst gleichen Verhältnissen nehmen die beim Rösten des Schwefelkieses entstehenden Gase einen 1,314 mal größeren Raum ein, als wenn dieselbe Menge Schwefel als Rohschwefel angewendet worden wäre. Daraus folgt unmittelbar, daß sie später auch einen ganz ebenso viel größeren Kammerraum beanspruchen, und es wird dies wohl auch nicht abzuleugnen sein. Es müssen also für die gleiche Produktion von Schwefelsäure die Kammern um ein Drittel größer sein, wenn man mit Kies oder Blende, als wenn man mit Schwefel arbeitet. Gewöhnlich nimmt man an, daß im gleichen Verhältnisse auch der Mehrverbrauch an Salpeter stehe; es wird darüber später, unter den Betriebsresultaten, Näheres bemerkt werden; es soll aber schon an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei richtiger Anlage der Gay-Lussacsche Koksturm als ein nahezu vollständiger Salpetergasaufhalter dient und es auf eine nicht übertriebene Vergrößerung des Volums der durch ihn streichenden Luft nicht wesentlich ankommen kann. Man erreicht in der Tat heutzutage in den bestgeleiteten Fabriken bei Verbrennung von Kiesen einen Minimalverbrauch von Salpeter, wie er früher selbst bei Schwefel gar nicht durchgesetzt wurde. Es dürfte also dieser Vorwurf gegen den Schwefelkies nicht stichhaltig sein.

Es bleiben zu Gunsten des Schwefels sprechend, wenn wir vom Salpeter

absehen, ein etwas höheres Ausbringen an Schwefelsäure (siehe 10. Kapitel), etwas geringere Anlagekosten, und geringere Schwierigkeiten, die etwa in Unordnung gekommenen Öfen wieder in richtigen Gang zu bringen; ferner und vor allem viel größere Reinheit der Schwefelsäure, namentlich in Bezug auf Eisen und Arsen, was freilich nur bei demjenigen Teile derselben, der für den Verkauf bestimmt ist, in Anschlag kommt. Wenn man Rohschwefel zu dem gleichen Preise wie den Schwefel in Kies oder Blende beziehen könnte, so würde man sich keinen Augenblick bedenken, den ersteren vorzuziehen; selbst einen mäßigen Mehrpreis desselben würde man sich noch gefallen lassen; aber wo der Schwefel in den Kiesen oder Blenden, wie das in den meisten Industrieländern der Fall ist, nur die Hälfte bis ein Fünftel des Rohschwefels kostet, da muß die Anwendung des letzteren, mit Ausnahme derjenigen für ganz reine Säure, aufhören, und auch diese läßt sich bei großem Preisunterschiede billiger aus Pyrit als aus Schwefel machen.

Es ist mithin kein Wunder, daß die Fabrikation von Schwefelsäure aus Schwefel in Europa sich auf kleine Fabriken beschränkt, welche speziell reine (arsenfreie) Säure für Bleicher u. s. w. darstellen.

Es ist übrigens eigentümlich, daß in England doch noch eine Anzahl von Fabriken der Art besteht, wenn auch sämtlich von kleinerem Umfange, während im übrigen Europa gewiß sehr wenig Rohschwefel mehr auf Schwefelsäure (allerdings ziemlich viel auf Sulfitcellulose) verarbeitet wird. Noch im Jahre 1902 wurde in Irland eine große Fabrik zur Verarbeitung von Rohschwefel erbaut (Alk. Insp. Rep. No. 38, p. 50). Übrigens ist die meiste in England als „brimstone-acid“ verkaufte Säure gar nicht aus Rohschwefel gemacht, sondern aus Schwefelkies, und ist nur von Arsen gereinigt, oder aber höchstens aus Gasschwefel dargestellt (vergl. S. 70). In Amerika wurde früher sämtliche Schwefelsäure aus sizilianischem Schwefel bereitet; doch haben wir S. 48 gesehen, daß der Verbrauch von Pyrit in Amerika bedeutend zugenommen hat. Während in England das Fortbestehen der Säurefabrikation aus sizilianischem Schwefel ausschließlich durch die große Nachfrage nach arsen- und eisenfreier Säure erklärt wird, kann man für Amerika diesen Grund nur zum kleineren Teile gelten lassen; zum größeren Teile erklärt er sich durch den dort vorhandenen geringeren Preisunterschied zwischen Rohschwefel und Pyrit, daneben aber auch in vielen Fällen nur durch geringere Erfahrung der Fabrikanten. Seit 1890 scheint sich auch dort ein allgemeinerer Übergang zum Schwefelkies zu vollziehen.

Man findet oft die Behauptung ausgesprochen, daß Bleikammern beim Betrieb mit Rohschwefel viel länger (nach Knapp dreimal so lange) als beim Betrieb mit Schwefelkies dauern. Es ist nicht unmöglich, daß ein gewisser Unterschied in dieser Beziehung wirklich besteht, namentlich (wie man annimmt) bei Anwendung von stark arsenhaltigen Kiesen; aber selbst dies ist nicht ganz gewiß, und auf alle Fälle ist der Unterschied in der Lebensdauer der Kammern zwischen Schwefel und Schwefelkies lange nicht so groß, als man früher annahm, und kann bei der Kalkulation des Gestehungspreises der Säure nicht in Rechnung gezogen werden (vergl. 5. Kapitel).

Die quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd in Röstgasen.

Hierzu wird meist die Methode von Reich angewendet, bei der man das Gas durch ein gemessenes Volumen von Jodlösung, der etwas Stärkelösung zugesetzt ist, so lange durchsaugt, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist; aus dem Volumen des durchgesaugten Gases im Verhältnis zu der angewendeten (konstanten) Jodmenge kann man den Prozentgehalt an SO_2 berechnen. Die hierbei eintretende Reaktion ist:



$$2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

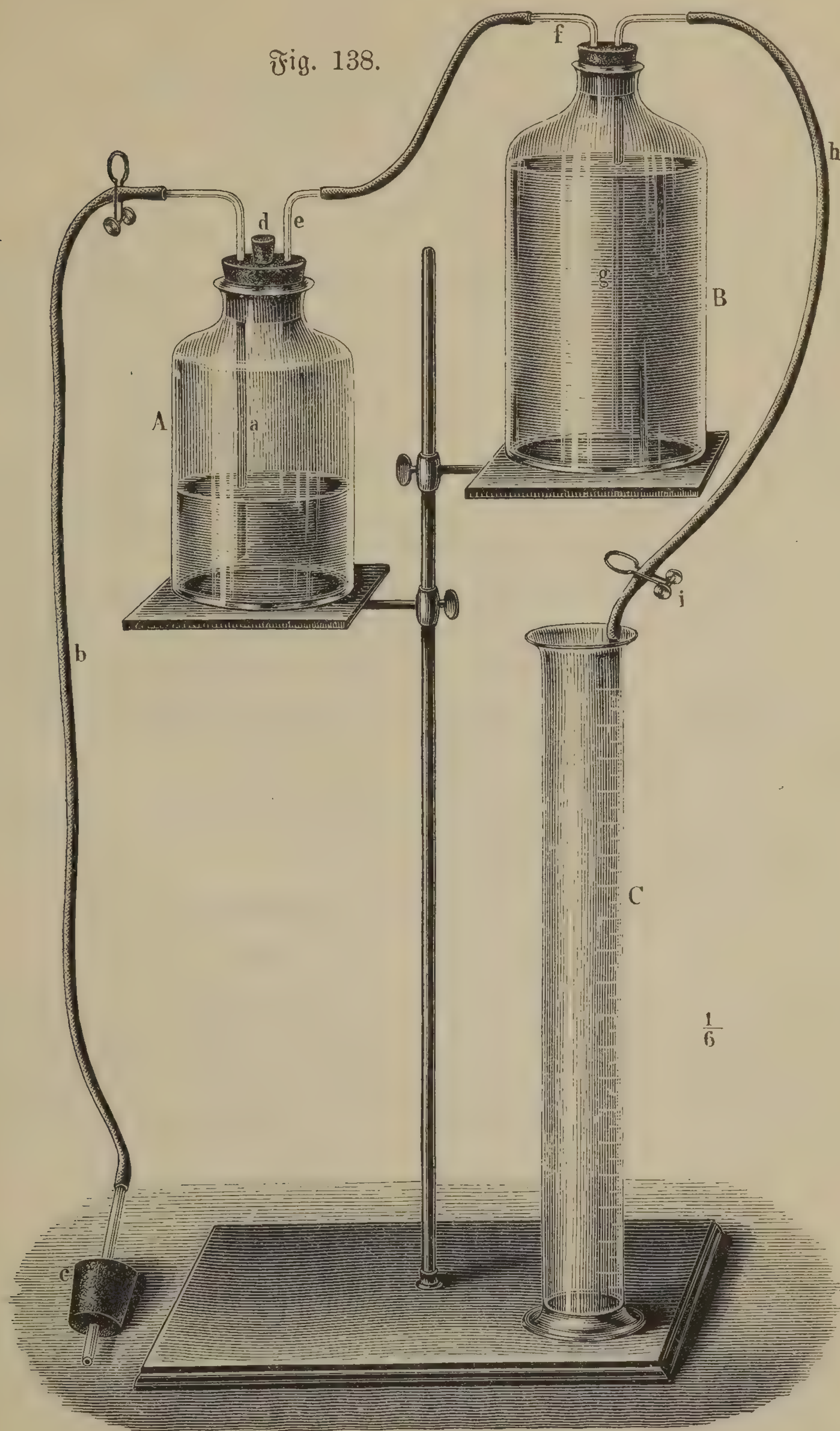
Die Operation wird mit dem in Fig. 138 gezeigten Apparate ausgeführt. *A* ist eine weithalsige Flasche von 200 bis 300 ccm Inhalt, mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropfen (statt deren man natürlich auch eine dreihalsige Woulfsche Flasche nehmen kann). Durch die eine Bohrung geht das Glasrohr *a*, das vermittelst des Kautschukschlauches *b* zur Verbindung mit der Gasquelle dient. In irgend eine passende Stelle des Gasrohres ist nämlich ein Loch gebohrt, in welches der Kautschukpfropf *c* genau paßt. Die zweite etwas weitere Durchbohrung ist mit dem kleinen Pfropf *d* verschlossen. Durch die dritte Bohrung geht das Knierohr *e*, welches mit dem entsprechenden Rohre *f* der etwa 2 bis 3 Liter haltenden Flasche *B* in Verbindung steht. Die letztere dient als Aspirator, indem das bis zu ihrem Boden reichende Glasrohr *g* sich in einen Kautschukschlauch *h* fortsetzt, der unten durch den Quetschhahn *i* abgeschlossen ist, und einmal gefüllt als Heber dient. Der Meßcylinder *C* ist am bequemsten ein 250 ccm-Cylinder.

Zur Vornahme einer Bestimmung von SO_2 in einer Gasmischung steckt man den Kork *c* in ein passendes Loch des Gasrohres. Vorher hatte man schon das Gefäß *A* durch *d* etwa zur Hälfte und *B* fast ganz mit Wasser angefüllt. Zu dem Wasser in *A* setzt man ein wenig Stärkelösung und ein gewisses Quantum, gewöhnlich 10 ccm, von Zehntel-Normaljodlösung (12,7 g J im Liter). Nachdem man den Quetschhahn auf dem Kautschukschlauch *b* geschlossen hat, so daß keine Luft in *A* eintreten kann, öffnet man den Hahn *i*, wodurch Wasser ausläuft, die Luft in *B* und *A* aber verdünnt wird, bis ihr Druck so weit unter den der atmosphärischen Luft herabgebracht ist, daß die in *B* vorhandene Wassersäule getragen wird; dann hört das Wasser zu fließen auf. Es ist sehr wichtig, sich durch diesen Versuch zu überzeugen, daß alles luftdicht schließt, denn wenn irgendwo Luft nach *A* oder *B* von außen eindringen könnte, so würde das Ausfließen des Wassers nicht aufhören.

Hat man sich von dem guten Verschlusse des Apparates überzeugt oder diesen, wo nötig, hergestellt, so schließt man den Hahn *i*, öffnet den Hahn auf *b* und öffnet nun *i* so weit, daß das Wasser nur langsam ausfließt, und das Gasgemenge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald das beigemengte Schwefeldioxyd in das Wasser gelangt, verwandelt es das freie Jod in Jodwasserstoffsäure, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit entfärbt, was zuletzt sehr schnell vor sich geht und sehr genau beobachtet werden kann. Man ver-

schließt, sowie die Entfärbung eintritt, den Hahn *i*. Durch diese vorläufige Operation erreicht man eine Füllung der ganzen Zuleitungsröhre mit dem zu untersuchenden Gas, so daß man bei dem nachherigen Meßversuche keine fremde Beimischung desselben zu fürchten hat.

Fig. 138.



Man öffnet bei *d* und gibt ein gemessenes Volumen Jodlösung (*n* ccm) in das Gefäß *A*, wodurch selbstverständlich wieder eine blaue Färbung eintritt. Nachdem man *d* verschlossen hat, öffnet man vorsichtig *i* und läßt so viel

Wasser einfließen, bis die Flüssigkeit in der Röhre a, die daselbst beim Öffnen von d wieder zum Niveau der äußeren gestiegen war, bis an die Spitze der Röhre herabgedrückt wird, um erst das in A enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei dem man nachher beobachtet; dann schließt man schnell i, gießt alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Meßgefäß C unter. Hierauf öffnet man i und saugt langsam durch das ausfließende Wasser so lange Gas durch A, bis wieder Entfärbung eintritt, worauf man den Hahn i schließt und das Volumen des ausgelaufenen Wassers in dem Meßcylinder abliest. Es seien m ccm.

Bei dieser Operation entweicht keine unabsorbierte SO_2, wenn man die Flasche A fortwährend schüttelt; man tut dies am besten mit einer Hand, während man den Quetschhahn i mit der anderen öffnet und ihn in demselben Augenblicke wieder gehen läßt, also zuschließt, wo die Farbe fast ganz verschwunden ist, was dann bei weiterem Schütteln vollständig zu geschehen pflegt.

Nach Cl. Winkler ist es rätlich, der Jodlösung etwas Natriumbikarbonat zuzusetzen, um die Absorption zu befördern.

Will man einen neuen Versuch machen, so kann man ohne weitere Änderung wieder eine Menge frische Jodlösung eingeben und sogleich wieder beginnen. Hat man das aber einige Male wiederholt, so bemerkt man, daß die entfärbte Flüssigkeit in A sich nach einiger Zeit von selbst wieder blau färbt, weil alsdann ihr Gehalt an Jodwasserstoffsäure so groß geworden ist, daß diese sich beim Stehen von selbst zersetzt und Jod frei werden läßt. Man muß dann die Flüssigkeit von A ausgießen und dieses mit frischem Wasser, dem man etwas Stärke zugesetzt hat, füllen.

Ein solcher Versuch kann, wenn das zu untersuchende Gas reich an Schwefeldioxyd ist, in wenigen Minuten beendigt sein.

Zur Berechnung dient Folgendes:

Die n ccm Jodlösung zeigen durch ihre Entfärbung

$$0{,}0032 \,.\, n\,\mathrm{g} = 3{,}2 \,.\, n\,\mathrm{mg}$$

Schwefeldioxyd an. Diese haben bei 760 mm Barometerstand und 0° Temperatur ein Volumen von 1,114 . n ccm. Ist der Barometerstand b mm und die Temperatur t^0 C., die Wasserhöhe hi beim Schlusse des Versuches aber $= h$ mm, so ist das Volumen von 0,0032 . n g Schwefeldioxyd

$$1{,}114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13{,}6}} \cdot (1 + 0{,}003665 \cdot t)\ \mathrm{ccm}.$$

Da das ausgelaufene Wasser, also auch das durch A gesaugte Gas, m ccm beträgt, so war das Volumen des ausgesaugten Gasgemenges vor der Absorption des darin enthaltenen Schwefeldioxyds

$$m + 1{,}114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13{,}6}} \cdot (1 + 0{,}00366 \cdot t)\ \mathrm{ccm}$$

und der Volumprozentgehalt dieses Gasgemenges an Schwefeldioxyd

$$\frac{100 \cdot 1{,}114 \cdot n \cdot \dfrac{760}{b - \dfrac{h}{13{,}6}} (1 + 0{,}003665 \cdot t)}{m + 1{,}114 \cdot n \cdot \dfrac{760}{b - \dfrac{h}{13{,}6}} (1 + 0{,}003665 \cdot t)}$$

In vielen Fällen wird die Korrektion wegen des Barometer- und Thermometerstandes nicht erforderlich sein, und die Formel ist dann einfach

$$\frac{111{,}4 \,.\, n}{m + 1{,}114 \,.\, n} \text{ Vol.-Proz. Schwefeldioxyd.}$$

Ist der Gehalt des Gasgemenges an Schwefeldioxyd sehr gering, also m sehr groß im Verhältnis zu n, so kann man auch

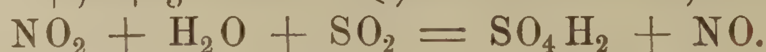
$$\frac{111{,}4 \,.\, n}{m} \text{ setzen.}$$

Wenn man von einer Zehntel-Normaljodlösung (= 12,7 g pro Liter) je 10 ccm in die Fasche A gegeben hat, so wird diese Menge nach der oben gegebenen Formel = 0,032 g oder 11,14 ccm Schwefeldioxyd bei 0° und 760 mm entsprechen, und man braucht nur diese Zahl mit 100 zu multiplizieren und durch die Zahl der in dem Meßcylinder C angesammelten Kubikzentimeter Wasser + 11 zu dividieren, um den Prozentgehalt des Gases an schwefliger Säure zu finden. Auf Barometerstand und Temperatur ist dabei freilich keine Rücksicht genommen. Folgende Tabelle wird diese Rechnung ersparen. Bei Anwendung von 10 ccm einer Zehntel-Normaljodlösung (= 0,127 g J = 0,032 g SO_2) wird angezeigt durch die folgende Anzahl von Kubikzentimetern Wasser im Meßcylinder:

Kubikzentimeter	Volumprozent SO_2 im Gase	Kubikzentimeter	Volumprozent SO_2 im Gase
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Selbst wenn man das zur Untersuchung dienende Gas an einem Punkte entnimmt, wo es schon mit Salpetergasen gemischt ist, wird dies noch keinen für praktische Zwecke wesentlichen Einfluß auf die Analyse ausüben. Wir haben schon oben gesehen, daß im gewöhnlichen Betrieb für 100 Tle. Schwefeldioxyd nur 1,85 NHO_3 oder deren Äquivalent als N_2O_3 oder NO_2 in den Gasen vorhanden ist. Bekanntlich wirkt in so verdünnten wässerigen Lösungen,

wie sie hier in Betracht kommen, die Salpetersäure fast gar nicht oxydierend auf die schweflige Säure ein, mehr schon die salpetrige und Untersalpetersäure; wenn wir aber auch annehmen wollen, es entstände *nur* Untersalpetersäure (eine entschieden viel zu weit gegriffene Annahme), so könnte dadurch höchstens ihr Äquivalent an schwefliger Säure oxydiert werden nach der Formel



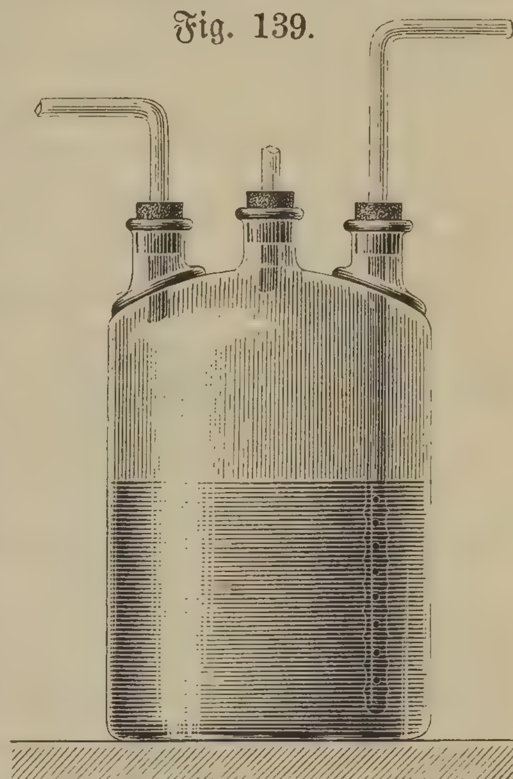
$$NO_2 + H_2O + SO_2 = SO_4H_2 + NO.$$

46 NO_2 oxydieren also 64 SO_2 oder 1,35 NO_2 (das Äquivalent von 1,85 NHO_3) nur 1,88 SO_2; in anderen Worten, im schlimmsten (in der Praxis aber nie vorkommenden) Falle können von je 100 Tln. Schwefeldioxyd 1,88 Tle. durch die mitgerissenen Stickstoffsäuren, statt durch das Jod, oxydiert werden. Selbst dieser Maximalfehler würde z. B. bei 10 Vol.-Proz. nur 0,188 zu wenig ergeben; aber dies ist sicher viel zu hoch gerechnet. Bei salpetriger Säure z. B. würde der Betrag des Fehlers nur die Hälfte betragen. Etwas größer wird der Fehler natürlich, wenn man die Gasprobe nicht, wie es am besten ist, vor dem Eintritt in den Gloverturm, sondern erst später entnimmt, wo die salpetrigen Gase aus der nitrosen Turmsäure ihm schon beigemengt sind. Wenn man freilich mit einem Gase zu tun hat, welches nur sehr wenig Schwefeldioxyd und daneben Stickstoffsäuren enthält (also z. B. Austrittsgase aus dem Kammersystem), so ist die *Reich*sche Probe nicht mehr anwendbar, weil sich die Jodstärke immer wieder zurückbildet.

Lunges Methode zur Bestimmung der Gesamtsäuren in Röstgasen. Diese Methode ist eine Übertragung der *Reich*schen Probe, welche nur das Schwefeldioxyd bestimmt und das gewiß wichtige Schwefeltrioxyd ausläßt (vergl. S. 348 ff.), auf die Bestimmung der Gesamtsäuren im Röstgase. Man kann dies natürlich nach der späterhin für die Analyse der Endgase zu beschreibenden Methode ausführen, was freilich einen verhältnismäßig großen Apparat und längere Zeit erfordert, oder auch nur mit irgend einer der Modifikationen von Gasbüretten, dem *Orsat*-Apparat u. dergl. Doch ist letzteres nicht zu empfehlen, weil Wasser als Sperrflüssigkeit bei Abmessung des Gases natürlich vollständig ausgeschlossen ist und auch Mineralöle nach den Erfahrungen des Verfassers bei SO_2 und SO_3 noch erhebliche Irrtümer verursachen können. Dies fällt weg, wenn man bei *Reichs* Prinzip bleibt, das Röstgas zuerst mit der Absorptionsflüssigkeit zusammenzubringen und nur das rückständige, vom Wasser nicht mehr veränderliche Volumen über Wasser aufzufangen, wobei zugleich das letztere Volumen die Daten für die Analyse selbst gibt. Als Absorptionsflüssigkeit ist hier eine alkalische Flüssigkeit, etwa Zehntel-Normalnatronlauge, von selbst gegeben. Als Indikator für deren Sättigung mit Säuren ist in diesem Falle *nur* Phenolphtalein brauchbar, denn nur dieses übt auf Schwefligsäure und Schwefelsäure genau denselben Einfluß aus, während bei Methylorange die Neutralität für SO_2 schon bei Bildung des sauren Sulfits, $NaHSO_3$, eintritt, und Lackmus überhaupt ganz unsichere Resultate gibt (S. 132). Der Verfasser hat sich überzeugt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 563), daß diese Methode genügend genaue und durchaus brauchbare Resultate gibt, und sie wird an vielen Orten regelmäßig ausgeübt. Man nimmt 10 ccm einer Zehntel-Normal-

natronlösung, färbt sie mit Phenolphtalein rot und verdünnt auf 100 bis 200 ccm. Das Gas wird langsam durchgesaugt, wie bei Reichs Probe, wobei man fortwährend schüttelt; besonders gegen das Ende muß man jedesmal, nachdem man einige Kubikzentimeter Gas durchgesaugt hat, etwa eine halbe Minute schütteln, und die Farbe der Flüssigkeit auf einer weißen Unterlage beobachten, um sich zu überzeugen, ob völlige Entfärbung eingetreten ist. Besser als mit dem eigentlichen Reichschen Apparat arbeitet man mit einer Flasche, Fig. 139, deren Gaseinführungsrohr am Ende geschlossen und das unter dem Flüssigkeitsspiegel mit vielen kleinen Löchern durchbohrt ist, so daß das Gas nicht in einer großen Blase, sondern in vielen kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit streicht. Die Berechnung wird genau wie bei Reichs Probe gemacht, indem man alle Säure als SO_2 rechnet, wobei stets erheblich mehr als beim Durchsaugen durch Jodlösung herauskommt, eben wegen der Gegenwart von SO_3. Die Gewichtsanalyse (Bestimmung als Baryumsulfat) zeigt, daß die Ergebnisse genau sind, und eine solche ist also für die gewöhnlichen Fabrikproben unnötig. Selbstredend werden auch hier die Ergebnisse erheblich zu niedrig ausfallen, wenn man das im Aspirator angezeigte Volumen nicht auf 0° und 760 mm korrigiert; doch ist dies weniger wichtig, wenn der Apparat immer an demselben Orte bei ungefähr gleichbleibender Temperatur steht, und es sich nur um vergleichende Betriebskontrolle handelt. Natürlich kann man SO_2 neben SO_3 bestimmen, wenn man einmal die Reichsche, und gleichzeitig oder gleich darauf die eben beschriebene Probe macht.

Fig. 139.



Es muß übrigens darauf aufmerksam gemacht werden, daß schon früher Vorschläge gemacht worden sind, den bei der Reichschen Probe gemachten Fehler zu vermeiden. So hat Ferd. Fischer (Dingl. polyt. Journ. 258, 28; vergl. S. 291) vorgeschlagen, die Gesamtsäuren des Röstgases dadurch zu bestimmen, daß man das Gas in einem mit Mineralöl gefüllten Orsat-Apparat auffängt, die Säuren durch Kalilauge absorbiert und die Volumenverminderung beobachtet. A. Frank (Papier-Zeitung 1887, Nr. 60) wendet zuerst die Reichsche Probe an und titriert dann die Flüssigkeit mit Zehntel-Normalnatron aus; der Betrag des letzteren, welcher über die verwendete Jodmenge hinaus gebraucht wird, zeigt die Menge des neben SO_2 vorhandenen SO_3 an.

Bestimmung des Sauerstoffs in Röst- und Kammergasen.

Diese Bestimmung wird zwar nur ausnahmsweise, neuerdings häufiger als früher, in Röstgasen gemacht, aber um so häufiger in dem aus dem Blei-

kammersystem austretenden Gase, und sie soll des Zusammenhanges wegen gleich hier beschrieben werden. Natürlich muß ein in Fabriken regelmäßig anzuwendendes Verfahren leicht, in kurzer Zeit und mit wenigen Apparaten auszuführen sein.

Von den früher angewendeten Absorptionsmitteln für Sauerstoff sind mehrere so gut wie ganz außer Gebrauch gekommen, wie Stickoxyd, das zuerst von Priestley, dann noch von Scheurer-Kestner (Compt. rend. **68**, 608), übrigens neuerdings auch von Wanklyn verwendet wurde, aber ganz unzuverlässig ist (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 78); Eisenoxydulhydrat (Vogt, Dingl. polyt. Journ. **210**, 103) u. a. m., ammoniakalisches oder salzsaures Kupferchlorür sind ganz gut anwendbar, aber doch nicht so günstig wie Pyrogallol und Phosphor, zwischen welchen beiden die Wahl nur schwanken kann.

Das gewöhnliche Absorptionsmittel für Sauerstoff ist die alkalische Lösung von Pyrogallol, welche schon 1820 von Chevreul dazu vorgeschlagen, aber erst beinahe 20 Jahre später von Liebig praktisch angewendet worden ist. Zwar hat Calvert behauptet (Proceedings Manchester Lit. and Phil. Society 1863, p. 184), daß bei der Einwirkung von Kaliumpyrogallol auf Sauerstoff Kohlenoxyd entstehe, also dieses Reagens kein zuverlässiges sei; aber er experimentierte mit reinem Sauerstoff, während Poleck gefunden hat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1869, S. 451), daß eine CO-Bildung bei Gasgemischen mit etwa 20 Volumprozenten Sauerstoff nicht eintritt. Man kann diese Methode mit der Winklerschen Gasbürette oder dem Orsatschen Apparate ausführen, oder auch mit dem von Max Liebig konstruierten Apparate (Dingl. polyt. Journ. **207**, S. 37; Wagners Jahresber. f. 1873, 19, 239), der ein außerordentlich rasches Arbeiten (eine Bestimmung in drei Minuten) ermöglicht. Der Apparat (welcher von Dr. Geißler in Bonn angefertigt wird) läßt sich bei Anwendung anderer Absorptionsmittel auch für andere Gase benutzen, z. B. mit Kalilauge gefüllt für Kohlensäure. Er arbeitet schneller, als die Winklersche Gasbürette, erlaubt aber nicht, wie diese, eine vollständige Analyse eines Gases mit derselben Probe anzustellen. Für diesen Zweck hat allerdings Liebig einen zweiten Apparat erdacht, in Bezug auf welchen jedoch auf die Quelle (Dingl. polyt. Journ. **207**, 44) verwiesen werden muß.

Es ist öfters vorgeschlagen worden, das Gas von etwa vorhandenem Schwefeldioxyd oder Oxyden des Stickstoffs, welche (außer N_2O) ebenfalls von dem alkalischen Pyrogallol absorbiert werden würden, durch längeres Zusammenbringen mit einer Lösung von Kaliumbichromat über Quecksilber, oder wenigstens durch Behandlung mit Wasser zu reinigen; aber der durch diese sauren Gase verursachte Fehler ist bei der Untersuchung der das Bleikammersystem verlassenden Gase zu gering, als daß es für den Fabrikgebrauch irgend nötig wäre, ihn zu berücksichtigen (vergl. Bode, Dingl. polyt. Journ. **208**, 222).

Man stellt das Reagens gewöhnlich durch Auflösung von 25 g Kalihydrat und 10 g Pyrogallol in 400 ccm Wasser her. Ein Übelstand desselben ist der, daß die Lösung sich allmählich verdickt und lange vorher unbrauchbar

wird, ehe alles Pyrogallol wirklich verbraucht ist; es wird dadurch etwas unbequem und kostspielig.

Phosphor, eines der ältesten Absorptionsmittel für Sauerstoff, ist wieder sehr allgemein in Gebrauch gekommen, seitdem die Art seiner Anwendung gehörig studiert worden ist, und seitdem er auch im Handel in sehr dünnen Stangen erhältlich ist, welche eine große Absorptionsoberfläche bieten. Natürlich muß man ihn mit Wasser bedeckt halten und nur bei der Arbeit selbst dem zu analysierenden Gase aussetzen. Er wirkt nur bei Temperaturen von 16° an, am besten etwas darüber. Diese Bedingung muß durchaus erfüllt werden, was aber auch im Winter leicht möglich ist, wenn man den Apparat an einem warmen Orte (bei den Kammern) aufbewahrt. Die Wirkung des Phosphors auf Sauerstoff wird allerdings durch Dämpfe von gewissen organischen Substanzen gestört, aber solche kommen im Kammergas nicht vor. Übrigens werden doch die Gase, sowohl für das Pyrogallol als für den Phosphor, oft durch Waschen mit Kalilauge u. dergl. von Säuren befreit, was man aber meist ohne großen Fehler unterlassen kann. Die Wirkung des Phosphors auf den Sauerstoff gibt sich sofort durch Bildung eines weißen Nebels zu erkennen; man muß einige Minuten warten, bis dieser Nebel verschwunden ist, um sicher zu gehen, daß die Absorption des Sauerstoffs beendigt ist. Ein einmal mit Phosphorstängelchen beschickter Apparat reicht für viele Hunderte von Analysen aus; doch sollte der Phosphor durch Umwickelung des Gefäßes mit schwarzem Papier und dergl. vor der Einwirkung des Tageslichtes geschützt werden, weil sonst unwirksamer roter Phosphor entsteht.

Die Anwendung beider Reagentien kann in einem Orsatschen oder einem Liebigschen Apparate (S. 362), einer Winklerschen, Hempelschen oder Bunteschen Bürette oder jedem ähnlichen Apparate geschehen; vergl. darüber besonders Cl. Winklers technisch-chemische Gasanalyse. Von Lindemann ist ein speziell für Phosphor dienlicher Apparat konstruiert worden.

Sehr anzuraten ist es, statt einzelner Proben des Austrittsgases, oder neben denselben, eine Durchschnittsprobe für einen längeren Zeitraum, z. B. 24 Stunden, in der Art zu sammeln, daß man durch einen großen Aspirator mit sehr geringer Hahnöffnung eine gewisse Menge, z. B. 50 Liter, während der 24 Stunden absaugt. Wegen der Langsamkeit des Absaugens wird die in dem Aspirator über dem Wasser stehende Luft sich fast vollständig durchmischen und man kann dann durch Entnahme einer beliebigen Gasprobe aus dem Aspirator mit ziemlicher Sicherheit auf den Durchschnittsgehalt der Austrittsgase an Sauerstoff schließen. Wir werden diesen Gegenstand im 7. Kapitel bei der Untersuchung der Kammeraustrittsgase näher berücksichtigen.

Bestimmung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs in Gasgemengen.

Das Röstgas kann diese Substanzen enthalten, wenn man den Salpeter gleich in oder direkt hinter den Kiesöfen zersetzt, wie in England üblich. Man bestimmt jedoch nur selten die Stickstoffoxyde und Säuren im Röstgas, und

nicht einmal häufig im Kammergas; man kann sich letzteres ersparen, weil die Farbe des Kammergases auf der einen Seite und die Untersuchung der Tropfsäuren auf der anderen Seite (vergl. 7. Kapitel) genügende Handhaben für die Führung des Prozesses geben.

Bei guter Betriebsaufsicht werden jedoch die Austrittsgase regelmäßig untersucht, und zwar nicht nur auf ihren Gesamtgehalt an Säuren, sondern auch auf denjenigen an Stickstoffsäuren. Man kann dies nach den 1878 von dem englischen Sodafabrikantenverein niedergelegten Regeln tun, die wir im 7. Kapitel wiedergeben werden. Stickoxyd ist dabei nicht mit eingeschlossen; doch werden wir sehen, daß sich dies leicht mitbestimmen läßt. An dieser Stelle geben wir nur einen kurzen Abriß der von Lunge und Naef in ihren ausführlichen Untersuchungen über den Bleikammerprozeß (Chem. Ind. 1884, S. 5) angewendeten Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoffoxyden und Schwefeldioxyd. Man teilt den von den Kammern abzusaugenden Gasstrom durch ein Schenkelrohr in zwei Zweige, welche mit besonderen Reihen von Absorptionsröhren in Verbindung stehen. Ein Zweig geht durch drei U-Röhren mit konzentrierter Schwefelsäure, welche N_2O_3 und N_2O_4 zurückhält und ein viertes U-Rohr mit angesäuertem Chamäleon (zur Absorption von NO). Der andere Zweig des Schenkelrohres führt zuerst in ein langes, mit Baumwolle oder Glaswolle gefülltes Rohr, wo mechanisch übergerissene Schwefelsäuretröpfchen zurückgehalten werden, und dann in zwei U-Röhren mit reiner Natronlauge, zur Bestimmung der SO_2. (Dies ist nicht ganz einwandsfrei, weil ein wenig SO_2 in dem Verbindungsrohre selbst zu H_2SO_4 oxydiert und darin zurückgehalten werden kann, aber der dadurch verursachte Fehler kann nur sehr gering sein und eine bessere Methode ist eben noch nicht bekannt.) Am Ende jeder Reihe von U-Röhren befindet sich ein Aspirator, bestehend aus einer Zwanzigliterflasche, eingeteilt in einzelne Liter, verbunden durch einen Bodenhahn oder mit Hahn versehenen Heber mit einer anderen Flasche von gleicher Größe, so daß man die Menge des durch jede der beiden Reihen von Absorptionsapparaten abgesaugten Gases messen kann. Das im Aspirator zurückbleibende Gas wird auf einen Gehalt an Sauerstoff untersucht (Näheres im 7. Kapitel); Stickstoff ergibt sich aus dem Unterschiede. Das Schwefeldioxyd findet man durch Behandlung der Natronlauge mit Bromwasser und Niederschlagung der aus dem SO_2 entstandenen Schwefelsäure mit Chlorbaryum. In der Schwefelsäure werden Stickstofftrioxyd und Tetroxyd in der im 3. Kapitel (S. 219 und 226) beschriebenen Weise bestimmt, indem man sie sowohl mit Chamäleon titriert, als auch im Nitrometer analysiert. Das mit Chamäleon gefüllte Absorptionsrohr soll das Stickoxyd zurückhalten, welches man dadurch bestimmt, daß man titrierte Ferrosulfatlösung zusetzt und mit Chamäleon zurücktitriert. Für Gase, welche sehr viel SO_2 enthalten, läßt sich diese Methode nicht anwenden; man muß dann darauf Verzicht leisten, das N_2O_3 und N_2O_4 gesondert zu bestimmen, und muß nach den im 7. Kapitel für Analyse der Austrittsgase beschriebenen Methoden arbeiten.

Stickoxydul ist bisher noch nie direkt in Kammergasen nachgewiesen worden, ist aber doch aller Wahrscheinlichkeit nach in kleinen Mengen vor-

handen. Die früher bekannten Methoden zu seiner Nachweisung und Bestimmung versagen vollständig in Gegenwart anderer Stickstoffoxyde. Vielleicht ist Knorres Methode (Berl. Ber. 33, 2136) anwendbar, nämlich Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff in einer Drehschmidtschen Platinkapillare oder aber die von Pollak (Inaugural-Dissertation, Prag 1902, S. 52) gefundene Methode, wonach man das Gas, gemischt mit reinem Kohlenmonoxyd, in einer hellrotglühenden Drehschmidtschen Kapillare verbrennt, die Kontraktion mißt und das gebildete Kohlendioxyd bestimmt. Die Kontraktion für NO ist $= \frac{NO}{2}$; NO_2 gibt bei der Verbrennung gar keine Kontraktion, denn 2 Vol. NO + 2 Vol. CO = 1 Vol. N_2 + 2 Vol. CO_2; aber 1 Vol. N_2O + 1 Vol. CO = 1 oder N_2 + 1 Vol. CO_2. Das Volum des bei der Verbrennung entstehenden Kohlendioxyds ist nach denselben Gleichungen gleich dem des vorhandenen NO + N_2O. Folglich erhält man das Volumen N_2O, wenn man von dem dem Volum des gebildeten CO_2 das doppelte der ersten Kontraktion abzieht.

Fünftes Kapitel.

Die Konstruktion der Bleikammern.

Im historischen Teile, S. 5, ist es schon erörtert worden, in welchen Stadien sich die Konstruktion desjenigen Apparates herausgebildet hat, in dem bis auf die neueste Zeit sämtliche Schwefelsäure des Handels, mit Ausnahme des rauchenden Vitriolöls, erzeugt wurde und auch heute noch größtenteils erzeugt wird, nämlich der Bleikammer. Der Grund für diese Erfindung liegt darin, daß die Schwefelsäure in der Art gebildet wird, daß der Luftsauerstoff durch Vermittelung von Stickstoffsäuren auf die schweflige Säure, mit Einbeziehung der Atome des Wassermoleküls, übertragen wird:



$$SO_2 + O + H_2O = SO_4H_2.$$

Sämtliche hier in Betracht kommenden Körper, mit Ausnahme des Endproduktes, sind entweder gasförmig, oder sie werden, wie das Wasser, im dampfförmigen Zustande (dieses jedoch zuweilen im zerstäubten Zustande) angewendet, können also für unsere Zwecke sämtlich als Gase angesehen werden. Ferner braucht die Reaktion eine gewisse Zeit, indem die als Sauerstoffüberträger dienenden Stickstoffoxyde sich oftmals reduzieren und wieder oxydieren müssen, und die Gase und Flüssigkeiten nur allmählich in so innige Mischung miteinander geraten, daß sie wirklich in Reaktion treten können. Es muß also ein Raum vorhanden sein, welcher großen Mengen von Gas gestattet, längere Zeit darin zu verweilen. Man denke daran, daß nach der oben S. 343 und 344 gegebenen Berechnung für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels, wenn es Rohschwefel war, 6199 Liter, und wenn es Schwefelkies war, 8145 Liter Gas, auf 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck reduziert, in Reaktion treten müssen, und diese Zahlen werden durch die höhere Temperatur, den Wasserdampf u. s. w. noch ganz erheblich vergrößert. Es müssen also ganz bedeutende Räumlichkeiten hergestellt werden, um diese großen Gasmengen zu beherbergen. Da man es nun aber mit den stärksten Säuren, sowohl in gasförmiger als flüssiger Form, zu tun hat, so kommen die meisten sonst zum Bau von Apparaten gebrauchten Materialien als unmöglich außer Betracht, und da von den wenigen tauglichen das Glas, Porzellan und andere durch die erforderliche Größe der Apparate ausgeschlossen sind, so bleibt in der Tat nur ein Material übrig, welches billig und zugleich tauglich genug zu dem Zwecke ist, nämlich das Blei. Die Nachteile dieses Metalles: seine große Schwere, seine Weichheit und geringe Festigkeit, seine Leichtschmelzbarkeit, sein verhältnismäßig immer noch hoher Preis,

müssen zurückstehen vor den Vorteilen für diesen Zweck, welche unter den unedlen Metallen kein einziges mit ihm teilt. Diese sind: große chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber den sauren Gasen und der am Boden sich ansammelnden flüssigen Säure; seine Dehnbarkeit, welche es erlaubt, es in großen Tafeln zu walzen, seine außerordentliche Biegsamkeit und Zähigkeit, durch deren Hilfe man ihm leicht alle möglichen Formen geben kann, und schließlich gerade seine Leichtschmelzbarkeit, welche es erlaubt, die Ränder zweier Tafeln durch Zusammenschmelzen mit einem Bleistreifen so vollständig zu vereinigen, daß sie für alle praktischen Zwecke ein Ganzes bilden, und es daher möglich ist, Gefäße von beliebig großen Dimensionen und beliebiger Form herzustellen, wenn man nur dafür sorgt, daß die Wände des Gefäßes von außen unterstützt werden, und nicht durch ihr eigenes Gewicht zusammensinken können.

Einen ganz besonderen Vorteil gewährt die Anwendung des Bleies dadurch, daß man selbst nach einer Reihe von Jahren, wenn die Kammern vollständig unbrauchbar geworden sind, den größeren Teil ihres Wertes durch Umschmelzen des Materials wiedererhalten kann; selbst der bleihaltige Schlamm kann noch zugute gemacht werden.

Versuche, die Schwefelsäurekammern aus anderen Materialien als Blei herzustellen, sind völlig fehlgeschlagen. Dahin gehören die Vorschläge von Leyland & Deacon (Patente vom 10. Sept. und 2. Dez. 1853; Wagners Jahresber. 1855, S. 48), sie aus hartgebrannten Tonsteinen, Schiefer, Sandstein, Basalt u. s. w., mit einer Mischung von geschmolzenem Schwefel und Kiessand als Mörtel, zu bauen. Vulkanisierter Kautschuk oder Guttapercha sind ebenso wenig verwendbar; Krafft hat gefunden (Wagners Jahresber. 1859, S. 137), daß in einer Schwefelsäurekammer Guttapercha über sechsmal mehr als Blei dem Gewichte nach, und beinahe $1^1/_2$ mal mehr der Oberfläche nach verliert. Übrigens wäre Guttapercha schon darum untauglich, weil es bei der Kammertemperatur schon erweicht und dann von den Gasen gewiß viel schneller angegriffen wird. Simons Zeiodelit (Dingl. polyt. Journ. **155**, 100), ein Gemenge von 19 Schwefel mit 42 Glaspulver, in halbzölligen Tafeln anzuwenden, ist sicher nie praktisch für diesen Zweck probiert worden. Ebenso wenig Glastafeln u. dergl., die man auch vor geschlagen hat (Wilson).

Wir wenden uns also zunächst zur Beschreibung des Baues der Bleikammern.

Die Kammern werden immer in einiger Höhe über dem Boden angebracht; man findet sie wohl jetzt nirgends mehr auf der Hüttensohle selbst oder auf so niedrigen Fundamenten ruhend, daß man nicht mindestens unter ihnen herumgehen könnte; fast immer aber sind sie bedeutend höher angebracht, als für den eben erwähnten Zweck an sich nötig wäre. Der erste Zweck davon ist freilich nur der, daß man sich immer davon überzeugen könne, ob die Kammern dicht halten; wenn ihr Boden nicht ganz leicht zugänglich ist, so kann es vorkommen, daß sehr große Mengen von Schwefelsäure in den Erdboden einsickern, ehe man etwas davon gewahr wird, und dies bedeutet nicht allein einen Verlust von Schwefelsäure, sondern, was noch schlimmer ist, die Fundamente werden dadurch untergraben und zerstört, und das ganze Gebäude kann plötzlich zusammen-

stürzen. Die Kosten für die höhere Fundamentierung der Kammern auf Pfeilern u. dergl. sind ja nicht verloren, denn man gewinnt dann den ganzen Raum unter ihnen entweder als Magazin, welches im Winter durch die Kammern immer auf einer mäßig hohen Temperatur erhalten wird, oder kann ihn sogar, wenn man Höhe genug hat, zum Aufstellen der Kiesöfen u. dergl. benutzen. Früher fand man Fabriken, welche wegen Raummangels sogar Sulfatöfen, Sodaöfen u. s. f. unter den Kammern angelegt hatten; diese stehen dann freilich, damit ihr Bodengebälk nicht durch die strahlende Wärme der Schmelzöfen Schaden leidet, 9 bis 11 m hoch über dem Boden; wenn nur die Kiesöfen, welche nicht so heiß werden, darunter stehen, kommt man mit 5 bis 6 m aus; für Lagerzwecke allein genügt meist schon 3 m Pfeilerhöhe.

Wie auch immer die Kammern gebaut sein mögen, so muß man sich zunächst davon überzeugen, daß das Erdreich ein gutes Fundament abgibt; denn wenn sich der Baugrund an einer Stelle mehr als nach der anderen senkt, so muß die Kammer aus dem Lot und ihr Boden aus der Wage kommen, was bei der Füllung des Bodens mit Säure und der Instabilität der Kammerwände große Unannehmlichkeiten zur Folge hat. Kiesiger oder steiniger Baugrund ist der beste, nächstdem sandiger oder toniger; ein mergeliger oder kalkiger Baugrund sind schlecht, weil denn doch durch Zufall Säure verschüttet werden kann, welche ihn angreift, und selbst bei manchen Lehmsorten ist dies schon bedenklich. Man muß sich in solchen Fällen dadurch helfen, daß man den ganzen Boden unterhalb der Kammern asphaltiert, um ihn zu schützen.

Die Pfeiler, auf welche die Kammer zu stehen kommt, müssen selbstredend bis auf den „gewachsenen" Boden herabreichen, wie bei gewöhnlichen größeren Hochbauten. Ist dieser zu tief unter Ackerkrume, Schutt u. dergl. vorhanden, so daß es zu kostspielig sein würde, bis zu der Tiefe, wo man ihn findet, auszuschachten und aufzumauern, so muß man nach bekannten baulichen Regeln Pfähle einschlagen und auf diesen bauen.

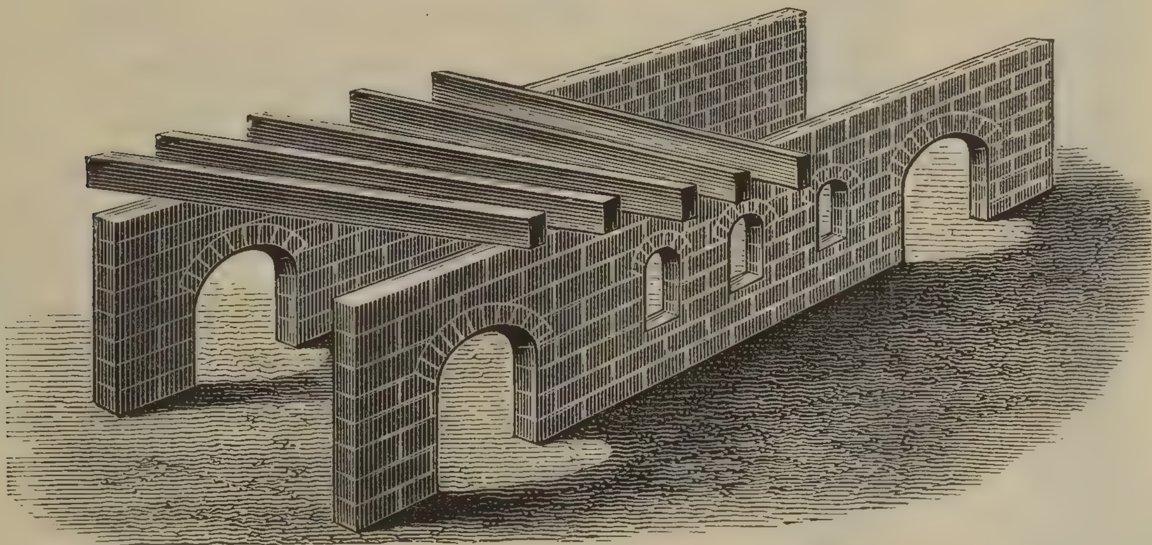
Die Pfeiler selbst können aus Mauerwerk, Stein, Gußeisen oder Holz bestehen. Bisweilen findet man statt einzelner Pfeiler ganze Mauern, nämlich zwei Längsmauern, welche durch Querschwellen verbunden sind, und welche durch Fenster, Türen u. s. w. unterbrochen sein können, wie es die Skizze in Fig. 140 zeigt.

Solche Längsmauern erfordern viel Material, und machen den Raum unter den Kammern dunkel, trotz der Fenster. Sie sind nur zweckmäßig, wo man die Kammern ungewöhnlich hoch anlegt, um Öfen darunter anzubringen, und wo man Pfeiler nicht für stark genug für die große Höhe hält. Bis 8 m wenigstens wird man Pfeiler vorziehen.

Die Pfeiler sind am billigsten, wenn sie aus Holz oder Ziegeln hergestellt sind; viel seltener finden sie sich aus Steinen gemauert; dagegen bestehen sie häufig aus dem zwar teureren, aber viel dauerhafteren und solideren Eisen. Wenn man sie aus Holz macht, so muß man dazu gute Stämme oder kantig behauenes Holz von mindestens 0,25, besser 0,30 m Seite nehmen. Man wendet fast immer Nadelholz an, meist Kiefernholz; doch ist das amerikanische Fichtenholz (Pechkiefer, Pitch-pine) oder das Holz der Weimutskiefer (yellow-

pine), wie sie beim Schiffsbau angewendet werden, trotz des höheren Preises wegen der viel größeren Dauerhaftigkeit dem Kiefernholze vorzuziehen. Dies gilt übrigens nicht nur von den Fundamentpfeilern, sondern noch viel mehr von dem Gerüst der Kammer selbst; aber es dürften diese Holzarten im Inneren kontinentaler Länder oft zu schwer erhältlich und auch zu teuer sein. Je nach der Höhe der Pfeiler und dem darauf liegenden Gewichte (welches man = 580 kg pro Quadratmeter Grundfläche für die Kammersäure in einer vollen Kammer und = 730 kg für das Gesamtgewicht von Blei, Holz und Säure anschlagen kann) muß ihre Dicke, ihr Abstand und ihre Verstrebung verschieden sein; aber wenn man als Durchschnittsdimension eine Höhe von 3 bis 4 m rechnet (höher wird man hölzerne Pfeiler nicht leicht machen), so werden sie nicht weiter als

Fig. 140.



3 bis höchstens 3,8 m von Mitte zu Mitte voneinander abstehen dürfen. Jedenfalls sind sie auf einer steinernen Schwelle fundamentiert, welche aus dem Boden herausragen sollte, damit keine Feuchtigkeit und noch weniger Säure an das untere Ende des Pfostens kommen kann; der Fundamentstein hat oben eine Aushöhlung von 15 bis 25 mm Tiefe, in welche der Fuß des Pfostens genau einpaßt und davon festgehalten wird; zuerst gießt man aber ein wenig Teer oder Asphalt hinein.

Oft findet man gemauerte Pfeiler. Auch diese macht man nicht gern über 4 m Höhe, obwohl sie bis 5 m vorkommen; man gibt ihnen mindestens 0,45, besser 0,60 m im Quadrat. Sie werden aus gewöhnlichen Mauerziegeln, am besten mit sehr kalkarmem Mörtel, gemacht. Die gemauerten Pfeiler sind in vielen Fabriken durch gußeiserne ersetzt worden, weil sie beim Überfließen von Säure sehr leiden, und namentlich oben, wo die Balken aufliegen, morsch werden.

Auf dem Kontinent, wo man für kältere Winter und heißere Sommer Sorge tragen muß, als in England, und demnach die Kammern in ein ganzes Haus einschließen muß, kann man die Pfeiler für die Kammern gleich an die Seitenmauern des Hauses anschließen; besser jedoch hält man sie ohne Verband mit den letzteren, weil sie sich in verschiedener Weise von diesen senken.

Bei breiteren Kammern (7 m und darüber) findet man auch kombinierten Bau, nämlich Mauerpfeiler für die beiden Längsseiten und hölzerne Säulen zur Stütze des Zentrums.

Fig. 141.

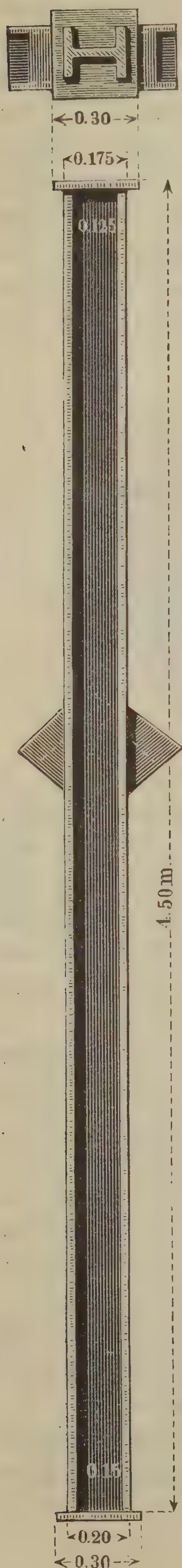


Fig. 142.

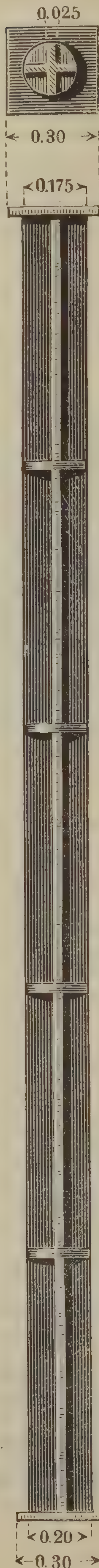
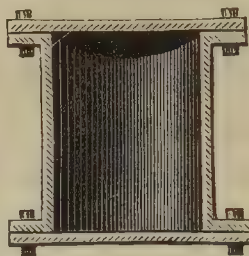


Fig. 143.



$\frac{1}{30}$

Steinerne Pfeiler dürften wohl nur selten für Säurekammern angewendet werden. An Bruchsteine kann man gar nicht denken, wenn man nicht die Pfeiler ganz außerordentlich groß und plump machen will, und Quadersteine sind an den meisten Orten viel zu teuer. Im übrigen sind natürlich steinerne Pfeiler äußerst solid und fast unverwüstlich, außer wenn die Steinsorte sehr weich und mürbe ist. Selbst Kalkstein, wenn er gut geteert ist oder durch Keßlers Fluosilikate säurefest gemacht wird, könnte noch allenfalls angewendet werden; besser vermeidet man ihn natürlich.

Von den größeren Fabriken in England werden neuerdings, trotz der größeren Anschaffungskosten, fast allgemein gußeiserne Pfeiler für die Fundamentierung der Kammern angewendet. Man kann diese bis 9 oder selbst 11 m hoch machen; sie nehmen sehr wenig Raum weg, und sind so gut wie unverwüstlich, wenn sie hin und wieder angestrichen werden. Man kann ihnen bedeutend höhere Lasten zumuten als den anderen Pfeilern, außer wenn man diese unbequem dick nimmt, und kann sie durch angegossene Konsolen oder Schuhe oder selbst später durch angeschraubte Stücke zugleich als Stützpunkte für viele andere Zwecke benutzen, was bei hölzernen oder gemauerten Pfeilern nur in sehr beschränktem Maße der Fall ist. Man muß freilich ein gemauertes oder steinernes Fundament bis zur Erdbodenhöhe oder etwas darüber aufführen, und in dem obersten Stein wieder eine Vertiefung ausarbeiten, in welche der Fuß des eisernen Pfeilers paßt, wie es oben bei dem hölzernen beschrieben worden ist. Oder man bohrt Löcher in den Stein, entsprechend anderen im Säulenfuße, und stellt die Verbindung durch mit Blei vergossene Krampen u. dergl. her.

Den gußeisernen Pfeilern gibt man neuerdings oft den Querschnitt eines H und verjüngt sie etwas von unten nach oben. Fig. 141 wird dies deutlicher machen, wobei auch auf jeder Seite ein Schuh zur Anbringung von Streben

für das darauf liegende Balkenwerk angegossen gezeigt ist. Häufig sind solche Schuhe auf allen vier Seiten angegossen. Eine andere Konstruktion mit kreuzförmigem Querschnitt zeigt Fig. 142. Diese Konstruktionen sind besser geeignet zur Anbringung von Konsolen u. dergl. Bei größerer Höhe, als es in der Zeichnung angenommen ist, müssen die Pfeiler entsprechend stärker sein, z. B. für 7 bis 8 m Höhe unten 0,30 m im Durchschnitt. Man kann solche Pfeiler, unbeschadet der Stabilität der Kammern, bis zu Entfernungen von 6 m voneinander anbringen, wenn nur das darauf liegende horizontale Gebälk entsprechend stark ist.

Zuweilen werden die Pfeiler aus Schmiedeeisen nach der Fig. 143 gezeichneten Konstruktion gemacht, die zwar etwas teurer als Gußeisen, aber zuverlässiger und haltbarer ist.

In den meisten Fabriken werden die Pfeiler so gestellt, daß sie gerade unter das Seitengerüst kommen, welches die Kammerwände und bei dem englischen System auch die ganze Decke zu tragen hat. Dies ist jedoch nur für sehr schmale Kammern genügend; bei breiteren (von 6 m an) muß man eine mittlere Pfeilerreihe hinzufügen, um ein Durchbiegen der Bodenbalken zu verhüten. Da aber das Gewicht der Säure in einer vollen Kammer das Vierfache von dem des Bleies und Holzes zusammen betragen kann, so scheint es richtiger, die Pfeiler mehr nach innen zu stellen, in welchem Falle zwei Reihen selbst für eine Kammer von gewöhnlicher Weite zureichen.

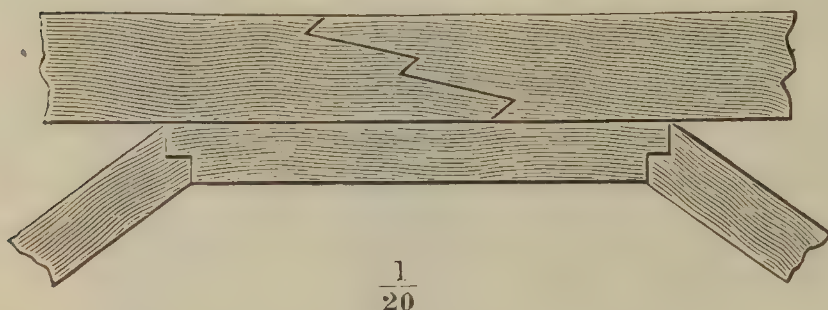
Über den Pfeilern liegen nun zunächst, nach englischem Bausysteme, die den längsten Dimensionen der Kammer parallel laufenden Längsschwellen. Wenn die Kammer statt der einzelnen Pfeiler eine fortlaufende Mauer hat, so genügt eine Abdeckung derselben mit einer 0,050 m starken Bohle; wenn es dagegen einzelne Pfeiler sind, so muß die Längsschwelle eine solche Stärke haben, daß der ganze übrige Bau der Kammern, Holz und Blei, darauf ruhen kann, und die Stärke wird dann noch von der lichten Weite zwischen den einzelnen Pfeilern abhängen. Bei Kammern von 6 m Höhe und bei einem gegenseitigen Abstande der Pfeiler von ebenfalls 6 m sollten die Längsschwellen nicht weniger als 0,30 m Breite auf 0,35 m Höhe haben, und außerdem durch Streben unterstützt sein, wie es in Fig. 144 (a. f. S.) deutlich ersichtlich ist. Bei engerem Abstande der Pfeiler, also z. B. 3 bis 4 m, genügt für die Längsschwellen Holz von 0,23 × 0,30, immer auf der hohen Kante. Die Stöße der einzelnen Balken, welche die Längsschwellen bilden, sollen gut verbunden sein, z. B. wie dies Fig. 144 zeigt, und zwischen die Pfeiler zu liegen kommen, da, wo sie von unten durch die Streben unterstützt werden. Die obere Fläche der Längsschwellen muß auf das sorgfältigste mit der Wage von einem Ende der Kammer bis zum anderen horizontal abgerichtet werden.

Über die Längsschwellen kommen nun die Querschwellen, welche von einer Längsseite der Kammer zur anderen laufen, aber zugleich lang genug gemacht werden, um nicht nur das Gebälk des Kammergerüstes zu tragen, sondern auch auf beiden Seiten einen Gang um die Kammern herum darauf anbringen zu können. Übrigens braucht man zu dem Zwecke nur jede dritte oder selbst vierte Schwelle hinreichend ($1^1/_2$ m auf jeder Seite) vorstehen zu

lassen. Auf dem Kontinent macht man diese Schwellen häufig von ganz oder beinahe quadratischem Querschnitt, in England dagegen immer aus starken, auf der hohen Kante stehenden Bohlen, und es scheint in der Tat die letztere Konstruktion den Vorzug zu verdienen, weil man auf diese Weise die Stützpunkte für den Kammerboden für gleiches Holzvolumen viel mehr verteilt und der Bau dadurch stärker wird.

Auch hier kommt es auf die Spannweite an, um zu bestimmen, welche Stärke das Holz haben muß. Bei Kammern von erheblich unter 6 m Breite, die man wohl neuerdings nicht häufig findet, kann man ohne Mittellängsschwelle auskommen und die Querschwellen 0,075 × 0,225 m und von entsprechender Länge nehmen; wenn dagegen die Kammer 6 m und darüber breit ist, so kann man nicht gut ohne eine Mittelreihe von Pfeilern und Längsschwellen auskommen, und kann dann, wenn es Schwierigkeiten macht, so lange Bohlen zu bekommen, ohne Anstand zwei Längen davon anwenden, welche auf der Mittelschwelle und je einer Randschwelle aufruhen. Der Horizontalabstand der Bohlen ist gewöhnlich 0,30 m von Zentrum zu Zentrum. Manche Fabriken nehmen sie 0,075 × 0,275 m stark. Die Länge der Querschwellen wird gleich der Breite der Kammern, + der Stärke des Kammergerüstes, + der Weite des Umganges um die Kammern.

Fig. 144.



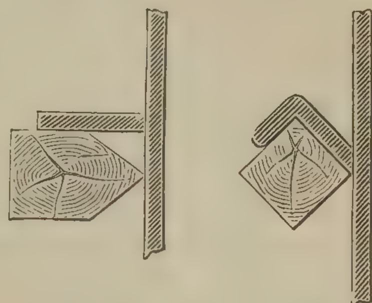
Die Querschwellen werden nun mit einer Dielung von 0,025 m Stärke belegt, welche ebenfalls völlig horizontal nach allen Seiten hin gelegt werden muß. Dem Werfen der Dielen, welchem sie durch die spätere Erwärmung sehr ausgesetzt sind, muß man nach bekannten Regeln der Zimmerkunst vorzubeugen suchen. Die Kanten der Dielenbretter sind abgestoßen, so daß ein vollkommen ebener Boden mit nicht fühlbaren Ritzen entsteht.

Es findet sich übrigens auch, namentlich häufig in kontinentalen Fabriken, ein anderes Bausystem für den Unterbau der Kammern. Es werden dabei zunächst von Pfeiler zu Pfeiler quer über die Breite der Kammer starke Querschwellen gelegt; auf diese kommen Längsschwellen in großer Anzahl, ähnlich den Bodenbalken eines gedielten Fußbodens, und darüber die Dielung wie gewöhnlich, so daß also die Dielenbretter wieder quer über die Breite der Kammern laufen.

Darüber kommt nun das eigentliche Kammergebälk, welches zur Unterstützung und Aufhängung der Bleiwände dient. Es besteht für jede Wand der Kammer aus einer Boden- und Deckschwelle, welche durch eingezapfte Ständer vereinigt und durch Riegel oder Streben weiter verbunden werden. Die Ständer sind entweder von quadratischem Querschnitt, und dann gewöhnlich bei einer Kammerhöhe von 6 m 0,15 m im Quadrat, oder oblong, z. B. 0,175 × 0,075 m, die Schwellen ebenso stark, aber flach liegend, die Ständer so in sie eingezapft,

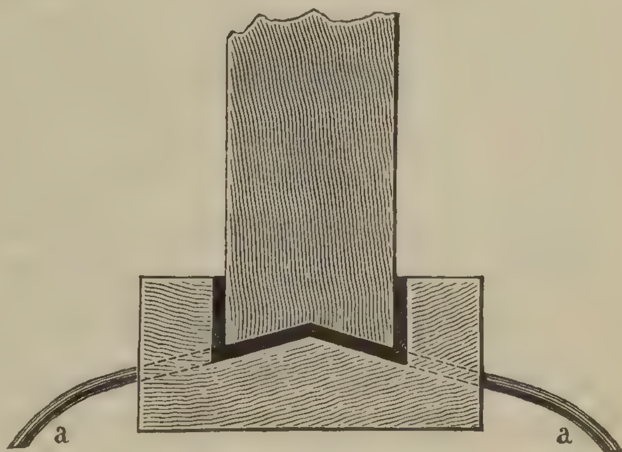
daß ihre längere Seite quer über die Schwelle kommt, also sie gerade deckt. In den Ecken greifen die Schwellen übereinander, wobei sie ineinander eingefalzt sind. Wenn man keine Querriegel anwendet, so gibt man den Ständern 1 m Horizontalabstand voneinander; wenn man sie aber durch Querriegel verbindet, kann man sie eher einige Zentimeter weiter stellen. Die Querriegel sind 0,08 × 0,05 m stark, werden nur wenig in die Ständer eingelassen, um diese nicht zu sehr zu schwächen, und kommen etwa alle 1,2 m bis 1,4 m Vertikalabstand voneinander; zugleich erreicht man es auf diese Weise, daß das Kammerblei etwas von den Ständern absteht; dies ist sehr zweckmäßig, weil es gerade da, wo es nicht von der Luft berührt und abgekühlt wird, am meisten Neigung hat, von der Säure korridiert zu werden; auch können Insekten aus dem Holze in dasselbe eindringen[1]). Es kommt sogar häufig vor, daß man die Querriegel in speziellen Formen schneidet (Fig. 145 und 146), damit dieselben das Blei nur in einem Punkte berühren. Beinahe dieselbe Wirkung kann man durch Anwendung von Rundhölzern erreichen.

Fig. 145. Fig. 146.



Die beste Holzart für diesen Zweck, wie auch für alle anderen Fälle, wo es sich um Säuren handelt, ist die Pechkiefer (Pinus Australis, pitch-pine), vergl. S. 369 oder auch Weimutskiefer (Pinus Strobus, Yellow pine); aber da diese teuer sind, so nimmt man doch auch oft gewöhnliches Kiefernholz. Es ist gut, dieses gegen die Wirkung der Säure durch einen Kalkanstrich zu schützen, der zugleich einen gewissen Schutz gegen Feuersgefahr bietet. Ein anderer Schutz in ersterer, wenn auch nicht in letzterer Beziehung, besteht im Anstreichen des Holzwerkes mit Steinkohlenteer oder noch besser mit „präpariertem Teer", d. h. einer Auflösung von Teerpech in schweren Steinkohlenteerölen (vergl. Lunge und Köhlers Steinkohlenteer und Ammoniak, 4. Aufl., I, S. 411). Letzterer dringt besser in die Poren des Holzes ein und läßt beim Trocknen nicht so viele Risse; er ist dem rohen Teer überhaupt zum Anstrich von Holz, Eisen und Mauerwerk vorzuziehen und kommt dabei kaum teurer.

Fig. 147.



Der Anstrich des Holzwerkes sollte zweimal gemacht werden, und zwar ehe das Blei angebracht ist, so daß man mit dem Pinsel überall hinkommen kann.

Besonders sorgfältig muß man verhüten, daß Säure in die Löcher kommt, wo die Ständer in die Schwellen eingezapft sind. Hier darf kein leerer Raum

---

[1]) Ich habe in Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 527 einen solchen Fall beschrieben, wo die betreffenden Käfer den Arten Tetropium luridum und Hylotrupes bajolus angehörten.

vorhanden sein, in den Säure eindringen könnte; vielmehr müssen alle Fugen mit Teerpech und dergl. ausgefüllt sein. Zuweilen schneidet man den Fuß des Ständers und den entsprechenden Teil des Zapfloches in der Bodenschwelle sattelförmig aus, wie es Fig. 147 (a. v. S.) zeigt. Zwei kleine Bleiröhren *aa* führen alle irgend in die Fugen gelangende Säure in den niedrigsten Punkten ab.

In Frankreich werden zuweilen die Ständer gar nicht in die Bodenschwelle eingezapft, sondern stehen einfach auf derselben und werden nur durch Reibung festgehalten.

Sei es, daß man Querriegel anwendet oder nicht, so muß man doch jedenfalls noch diagonale Streben anbringen, um dem ganzen Gerüst Stabilität zu geben. Es ist ziemlich gleichgiltig, wie diese Streben angebracht werden, solange dies nach den bekannten Regeln der Zimmerkunst geschieht.

Wenn die Kammern unter freiem Himmel stehen, wie es in England das allgemein Übliche ist, so macht man eine Längsseite des Gerüstes etwa 0,30 m höher als die andere, damit das Regen- und Schneewasser einen Ablauf von der Kammer hat, und an der niedrigeren Seite bringt man dann eine Wasserrinne an, welche so konstruiert sein muß, daß das Regenwasser nicht an der Kammerwand hinunter in die Kammersäure am Boden laufen kann.

Zuweilen konstruiert man das Kammergerüst aus Winkeleisen. Dies gibt natürlich einen sehr dauerhaften, netten und reinlichen Bau, bei dem der Nachteil einer Überhitzung des Bleies gar nicht auftreten kann. Doch sind solche Gerüste etwas kostspielig in der Anlage und müssen auch oft durch Anstriche geschützt werden; die Befestigung der Laschen ist auch schwieriger als bei Holzgerüsten. Daher trifft man doch eiserne Kammergerüste nur selten, viel weniger als bei Gay-Lussac- oder Glovertürmen. In einer von mir besuchten Fabrik, wo sich solche sehr gut bewährt haben, bestehen die Seitengerüste aus Schienen von schwachen Winkeleisen, die senkrechten 2,9 m, die wagerechten 2,13 m voneinander entfernt. Eiserne Nägel sind gar nicht vorhanden; die Bleilaschen sind einfach um die Schienen herumgebogen und halten auch so sehr gut. Die Decke ist in ganz ähnlicher Weise an Winkeleisen aufgehängt.

Man ist jetzt so weit, um die Kammer selbst aufbauen zu können, und wir betrachten daher jetzt das Kammerblei. Man läßt sich dazu die Bleitafeln in der größten Breite, welche das Walzwerk liefern kann, und von passender Länge walzen, um so wenig als möglich Nähte zu haben. Die Stärke des Bleies wird in England mindestens zu 6 Pfd. auf den Quadratfuß genommen, was auf das Quadratmeter 29,22 kg ausmacht, und einer Dicke von 2,6 mm entspricht. Hin und wieder findet man siebenpfündiges Blei (= 34 kg per Quadratmeter oder 3,03 mm Dicke) für die schmalen Seitenwände und die Decke angewendet, oder auch für die erste Kammer eines ganzen Systems.

Obige Dicke genügt vollkommen, um bei rationeller Behandlung die Kammern erst nach zehn oder mehr Jahren erneuern zu müssen; gerade der Boden, den man früher aus stärkerem Blei machen zu müssen glaubte, hält unter gewöhnlichen Umständen am längsten, weil er nicht so heiß wird wie die Wände und die Decke, und weil er durch den sich sammelnden Schlamm von Bleisulfat sehr geschützt wird; nur bei grober Vernachlässigung, wenn flüssige

Salpetersäure mit ihm in Berührung kommt, kann er sehr schnell unbrauchbar werden, sei er von dickerem oder dünnerem Blei. Doch hat sich in Stolberg (Auskunft von 1902) gezeigt, daß bei Anwendung von Zinkblende in der Tat der Kammerboden am meisten leidet und deshalb aus stärkerem Blei gemacht werden muß, ebenso wie die Kopfwand der Kammer. Besonders zeigt sich jene Erscheinung am Rande der Kammer, wo sich das Quecksilber (das die schnelle Abnutzung heibeiführt) mehr als in der vom Bleischwamm geschützten Mitte ansammelt und zuweilen in Kügelchen sichtbar ist. Schon nach drei Jahren war manchmal das Blei hier durchgefressen, besonders da, wo das nach innen umgeschlagene Seitenblei das Bodenblei überdeckt. Deshalb wird jetzt der letztere am Rande noch stärker als in der Mitte genommen und wird dort mit säurefesten Steinplättchen überdeckt. Der Angriff des Quecksilbers ist neuerdings mehr als früher hervorgetreten, weil man mit heißeren Röstgasen arbeitet und so mehr Quecksilber in die Kammer selbst gelangt.

In Amerika ist die gewöhnliche Dicke des Bleies nur 5 Pfd. per Quadratfuß, ja zuweilen nimmt man nur 4 Pfd. Blei (Soc. Chem. Ind. 1885, p. 27); aber dies scheint eine sehr übel angebrachte Sparsamkeit und ist jedenfalls nur bei Anwendung von Rohschwefel möglich.

Andererseits wird in einigen der besten englischen Fabriken nicht nur siebenpfündiges Blei für alle Kammerwände verwendet, sondern an den am meisten der Abnutzung ausgesetzten Stellen, nämlich der Vorder- und Hinterwand der ersten Kammer und einigen Fuß der daran grenzenden Längsseiten derselben, nimmt man neunpfündiges Blei. Es kommt auch vor, daß man die Seitenplatten oben und unten auf je 0,6 m etwas dicker walzt, weil diese Teile auch mehr leiden. Bei möglichst rationellem Bau dieser Art können Kammern mehr als 20 Jahre dauern.

Auf die Qualität des Bleies kommt natürlich viel an. Wir haben schon im 3. Kapitel (S. 175) gesehen, daß man früher durchaus nicht einig darüber war, ob reines oder unreines Blei der Wirkung der Schwefelsäure besser Widerstand leistet. Nach den Untersuchungen des Verfassers mit E. Schmid (S. 176) ist aber ohne alle Frage reines (weiches) Blei am besten, im Gegensatz zu der Ansicht vieler Fabrikanten, daß „hartes Blei" sich für Bleikammern besser als Weichblei eigne. An jener Stelle (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 642) sind folgende Analysen von für Kammern bestimmtem Blei angeführt: 1. Weichblei der Muldener Hütte 0,001 Proz. Cu, 0,044 Bi, 0,0004 Sb, 0,0005 Fe, 0,0004 Sn, 0,0005 Ag, As = 0; 2. Weichblei von Wilh. Leyendecker & Komp. in Köln: 0,0034 Proz. Cu, 0,0019 Bi, 0,0029 Sb; Spur Fe, 0,0047 As, 0,00025 Cd, Spur Ni und Co, 0,0010 Ag, 0,0002 Zn, 0,0024 O.

G. E. Davis (Chemical Engineering I, p. 142) gibt folgende Analysen von „chemischem Blei", ohne Angabe der Herkunft. Ich gebe sie in abgekürzter Form, da die im Original angegebenen zehnmillionenstel Teile weit über die wirkliche Genauigkeit der Analysen hinausgehen. Die folgenden Zahlen bedeuten Milligramm pro Kilogramm des Bleies.

	A	B	C	D
Antimon	17	19	64	32
Kupfer	21	13	14	19
Silber	22	14	39	16
Eisen	3	2	12	2
Kadmium	1	1	1	2
Wismut	4	2	22	4
Zink	2	1	2	3
Schwefel	1	2	2	1

Nach Eng. and Min. Journ., 8. März 1902 (Soc. Chem. Ind. 1902, p. 510) wird in Missouri eine besondere Sorte Blei als „chemisches hartes Blei" bezeichnet, das etwas Kupfer und Antimon enthält aber nicht von bestimmt festgehaltener Zusammensetzung. Dieses Blei gilt gewöhnlich 5 Cents pro 100 Pfd. (= etwa 20 Pf. pro 45 kg) mehr als gewöhnliches Missouriblei.

Mühlhäuser (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 758) gibt Analysen von drei Weichbleisorten aus Chicago und St. Louis.

Leyendecker (Engl. Pat. Nr. 2756, 1901) patentiert für chemische Zwecke den Zusatz von 0,1 bis 0,5 Proz. Kupfer oder 0,1 bis 0,5 Proz. Kupfer und 0,1 bis 0,3 Proz. Antimon zu Blei. (Es ist kaum verständlich, was ein solches Patent gegenüber den S. 176 erwähnten, von Hochstetter und dann von mir mit E. Schmid vor vielen Jahren veröffentlichten Untersuchungen, auf denen es ganz und gar basiert, bedeuten soll. Ein einzelner darf sich doch nicht einfach die Früchte von Arbeiten aneignen wollen, die ein anderer im Interesse der Gesamtheit gemacht und veröffentlicht hat.)

Durch Herrn Dr. R. Hasenclever empfing ich folgende in Stolberg gemachte Analysen eines gewöhnlichen Weichbleies und eines Obigem entsprechenden Blei „Extraqualität" von W. Leyendecker & Co. in Köln-Ehrenfeld (März 1901).

	Weichblei Proz.	Extraqualität Proz.
Bi	0,00501	0,00005
Cu	0,01787	0,06683
Cd	0,00004	0,00003
As	Nichts	0,00002
Sb	0,00039	0,05025
Fe	0,00089	0,00074
Zn	0,00082	0,00122

Von Antimon ist in der „Extraqualität" so wenig, daß es seinen nach meinen Untersuchungen geradezu schädlichen Einfluß gegenüber dem überwiegend günstigen des Kupfers nicht zeigen kann. Vermutlich ist aber auch die außerordentlich geringe Menge des Wismuts ($^1/_{100}$ von dem sonst öfters im Weichblei

enthaltenen) hier wichtig. Das von Graffweg & Co. in Düsseldorf empfohlene Blei für die Krellschen Säurekonzentrationsapparate (vergl. 9. Kapitel) dürfte etwas ganz Ähnliches sein.

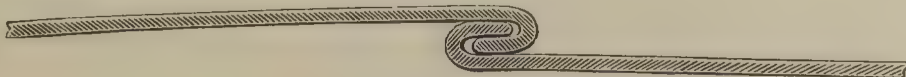
Es empfiehlt sich, alle Bleitafeln vor dem Gebrauche durch „Plätten" von allen zufälligen Unebenheiten und beim Transport entstandenen Einbiegungen zu befreien. Zu diesem Zwecke wird das Blei um eine 15 cm dicke Holzwalze eng herumgerollt und während der ganzen Zeit mit einem Holzhammer platt geschlagen.

Das Zusammenfügen der Bleitafeln geschah in der ersten Zeit durch das gewöhnliche Zinnbleilot (Schnellot), welches zwar in der Anwendung sehr bequem ist, aber die äußerst unangenehme Eigenschaft hat, durch die Säure bald zerfressen zu werden, indem sich ein galvanischer Strom bildet. Außerdem sind mit Bleilot gelötete Stellen viel spröder als das Blei selbst, und springen leicht. Solange man also noch darauf angewiesen war, die Kammern auf diese Weise löten zu müssen, war man zu unzähligen Reparaturen genötigt.

Eine andere, in dieser Beziehung weniger tadelhafte Methode, welche aber viel Blei kostet und nur bei geraden Nähten gut anzuwenden ist, ist das Umfalzen. Es werden alsdann die Ränder zweier Bleitafeln in der Weise umgebogen, wie es die Fig. 148 zeigt, ineinander geschoben und mit dem Schlägel auf einer glatten Unterlage vollkommen platt geschlagen. Solche Nähte halten vollkommen gasdicht, und sind in England bis vor kurzer Zeit noch an manchen Orten angewendet worden.

Die heut allgemein übliche Art der Lötung ist aber die mit Blei selbst, vermittelst Schmelzung durch eine mit Luft angeblasene Wasserstoffflamme. Dadurch werden die beiden Flächen so innig miteinander vereinigt, daß bei sauberer

Fig. 148.



Arbeit die Verbindungsstelle, wegen ihrer größeren Dicke, eher stärker als die Tafeln selbst ist; bei ungleichmäßiger, unebener Arbeit lagern sich leicht in den Rauheiten fremde Substanzen ab, durch welche eine Beschädigung eintreten kann.

Die Lötung mit Blei selbst (Soudure autogène) ist von dem Belgier Debassayns de Richemond im Jahre 1838 erfunden worden. Man braucht dazu zwei Apparate, deren Konstruktion durch die Figuren 149 u. 150 (a. f. S.) deutlich gemacht wird. Fig. 149 zeigt den Wasserstoffapparat, welcher einem gewöhnlichen Laboratoriumsgasometer vollkommen ähnlich, aber aus Blei, häufig mit Holzverkleidung, gemacht ist. Das untere Gefäß A enthält einen bleiernen Rost KL, auf welchem Zink (gekörntes oder Blechschnitzel) liegen. Das obere Gefäß B enthält verdünnte Schwefelsäure. Das Verbindungsrohr mit dem Hahn f gestattet dem Gase, durch die Öffnung C zu entweichen, nachdem es sich vorher in einem Wassergefäße gewaschen hat. Statt dessen findet sich übrigens meist eine einfache Ausströmungsöffnung dicht über dem Hahne f. In jedem Falle ist an diese Öffnung ein langer Kautschukschlauch angesetzt, durch welchen das Gas auf beliebige Entfernungen fortgeleitet werden kann. Das Rohr G dient zum Einlassen der Schwefelsäure aus B nach A.

Sie wird nur in dem Maße einfließen können, als man durch Öffnung des Hahnes *f* Gas ausströmen läßt, und mithin einen kontinuierlichen Gasstrom geben. Die Öffnungen *D*, *F* und *E* dienen zum Einbringen von Säure und Zink und zum Ablassen der Zinkvitriollösung.

Der zweite Teil des Apparates, welchen Fig. 150 zeigt, ist einfach ein tragbarer Schmiedeblasebalg von cylindrischer Form, dessen Hebel *o a c* von einem Knaben in Bewegung gesetzt wird; die Luft wird durch das Ventil *D* aus dem Teile *C* nach dem geschlossenen Windkasten *B* gepreßt und entweicht durch die Öffnung *f*, an welche gleichfalls ein langer Kautschukschlauch angesetzt wird. Zuweilen wird man statt dessen komprimierte Luft aus einer vorhandenen Luftleitung entnehmen können. Die beiden Gasleitungen werden nun durch das Lötrohr, Fig. 151, vereinigt und die Mischung zum Entzünden gebracht. Die beiden Schenkel desselben sind mit Hähnen versehen, und der Bleilöter vermag durch Stellung derselben entweder mehr Luft oder mehr Wasserstoffgas zuzulassen, und dadurch eine Flamme von beliebigem Umfang und Länge hervorzubringen. Jedenfalls aber muß die Flamme eine nicht oxydierende sein. Das Mundstück des Lötrohres ist häufig (nicht immer) selbst wieder durch ein kurzes Gummirohr mit dem schenkelförmigen Stücke verbunden, um ihm mehr Beweglichkeit zu geben. Statt des gewöhnlichen, in ein einfaches Loch von 1 mm endenden Mundstückes hat man auch, für den Fall stärkeren Windes, solche vorrätig, welche ein Messingschildchen darüber haben, um die Flamme ruhig zu erhalten. Die Gase vereinigen sich erst dicht vor dem Ausströmen, und die Flamme kann daher nicht zurückschlagen. Man bekommt mit Hilfe des Luftgebläses eine spitze, äußerst heiße Wasserstoffflamme, welche das Blei an der Stelle, welche es trifft, zwar in sehr geringem Umfange, aber augenblicklich bis auf gewisse Tiefe schmilzt, und das Löten besteht darin, daß Stellen von zwei Platten zusammen von der Flamme getroffen und geschmolzen werden, und beim Erkalten zu einem Ganzen erstarren.

Fig. 149.

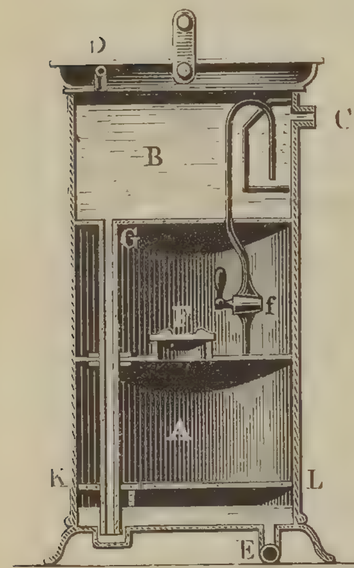


Fig. 150.

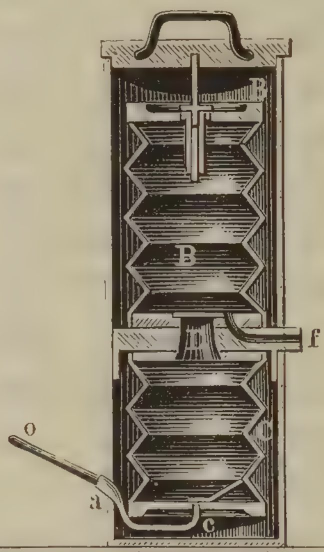
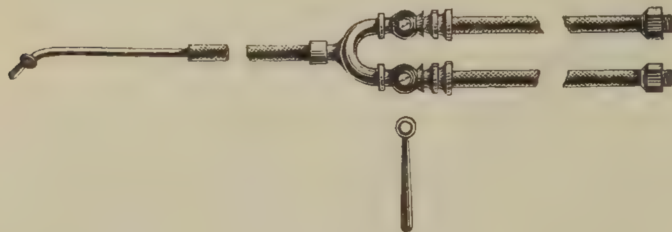


Fig. 151.



Es ist vorgekommen (Wagners Jahresber. 1875, S. 365), daß bei Bleilötern Vergiftungserscheinungen durch Arsenwasserstoff eingetreten sind, der entweder von unreinem Zink oder von unreiner Schwefelsäure herstammen kann. Man kann den Wasserstoff davon befreien, wenn man an dem Apparat eine Waschflasche mit Kupfervitriollösung anbringt, oder bei Vorhandensein des

Waschgefäßes in Fig. 149 dieses damit füllt. Das Arsen wird dann als Arsenkupfer niedergeschlagen.

Salzsäure sollte nie zur Entwickelung des Wasserstoffs verwendet werden, selbst wenn sie arsenfrei ist; die Arbeiter erkranken dabei nach kurzer Zeit.

Das **Bleilöten** selbst ist eine viel Übung erfordernde Arbeit, weil der Löter es im Gefühl haben muß, die Flamme nicht einen Augenblick zu kurz oder zu lange wirken zu lassen. Tut er das erstere, so ist die Schmelzung nicht vollständig, und die Naht wird nicht dicht; tut er das letztere, so brennt er ein Loch in das Blei. Wenn es irgend tunlich ist (regelmäßig beim Bau der Bleikammern), so stößt man nicht **zwei** Tafeln stumpf aneinander, wie man es gewöhnlich angegeben findet, sondern man legt den Rand der einen einige Centimeter (etwa 5) über den Rand der anderen, gerade als ob man sie zusammennieten wollte, wie es Fig. 152 und 153 zeigt, wo jedoch der Überstand nur zu einem Fünftel der wirklichen Größe angegeben ist, während die Naht beinahe in natürlicher Größe gezeichnet ist. Sie wird immer mit Hilfe eines besonderen Bleistreifens von etwa 0,015 m Breite und 0,005 m Dicke gemacht, welchen der Löter in der einen Hand hält, während er mit der anderen das Lötrohr führt. Er arbeitet nun in der Art, daß er mit der Lötrohrflamme die Stelle *a* (Fig. 152), wo die Kante der einen Bleitafel auf der anderen aufliegt, berührt, so daß die **Oberfläche** des (vorher mit dem Kratzeisen ganz rein geschabten) Bleies gerade schmilzt, ohne daß seine Hinterseite zum Schmelzen kommt; zugleich hält er in die Flamme den oben erwähnten Bleistreifen, so daß Tropfen von diesem auf die eben geschmolzene Stelle der Bleitafeln herabfallen, und das Ganze sich zu einem Wulste *b* vereinigt, in dem alles zu einer einzigen Masse zusammengeflossen ist. Durch eine kleine Bewegung des Handgelenkes entfernt der Löter die Flamme einen Augenblick, und das nur eben zum Schmelzen gebrachte Blei erstarrt sofort; in einer Sekunde ist die Flamme schon wieder auf das Blei gerichtet, und ein neuer Tropfen fließt teilweise noch mit über den ersten, so daß schließlich die ganze Naht die in Fig. 153 angedeutete Form annimmt.

Fig. 152.

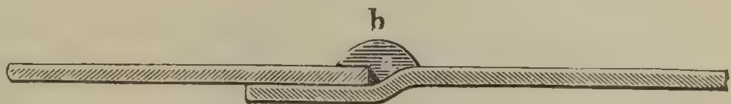
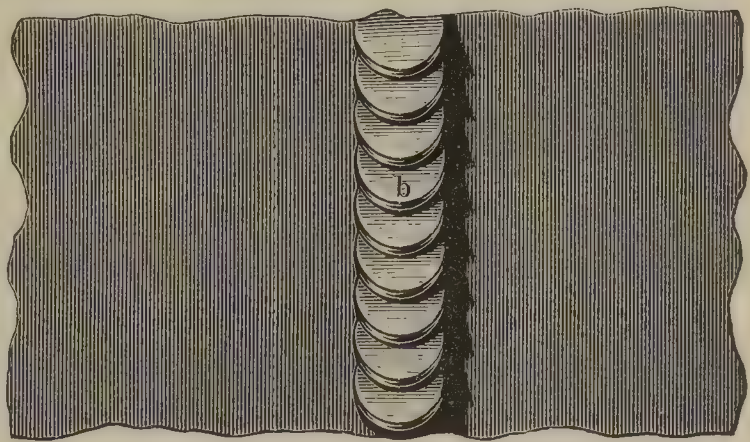


Fig. 153.



Obwohl alles dies sich viel leichter beschreiben, als mit Erfolg praktisch ausführen läßt, so ist doch die Lötung **horizontaler** Nähte nach verhältnismäßig kurzer Zeit zu erlernen, und kann von einem geübten Arbeiter sehr schnell ausgeführt werden. Sehr viel schwieriger ist die Lötung **vertikaler** Fugen, und selbst in den Händen des geübtesten Arbeiters erfordert sie wenigstens dreimal so viel Zeit für eine gegebene Nahtlänge, als horizontales Löten, und ist

bei alledem nie so solid als die letztere. Es ist dies auch sehr leicht verständlich, denn statt daß das geschmolzene Blei auf einer horizontalen Fläche ruhig liegen bleibt, fließt es beim vertikalen Löten sofort ab, und man kann dies nur dadurch hindern, daß man erstens nur ganz genau bis zum Schmelzen erhitzt und die Flamme augenblicklich entfernt, bis die Naht erstarrt ist, und daß man zweitens immer von unten nach oben lötet, so daß der Nahtwulst die Bleitröpfchen etwas aufhält. Auch kann man in diesem Falle die Hilfe des Bleistreifens zur Verstärkung der Naht nicht oder nur sehr wenig in Anspruch nehmen.

Ein geübter Bleilöter kann (in England) in einer Arbeitsstunde bis 3 m vertikale oder $7^1/_2$ m horizontale Fugen mit dem Gebläse löten, doch werden diese Beträge wohl nur bei Stückarbeit erreicht. Bei windigem Wetter kann man nur schwer, bei Regenwetter gar nicht im Freien arbeiten.

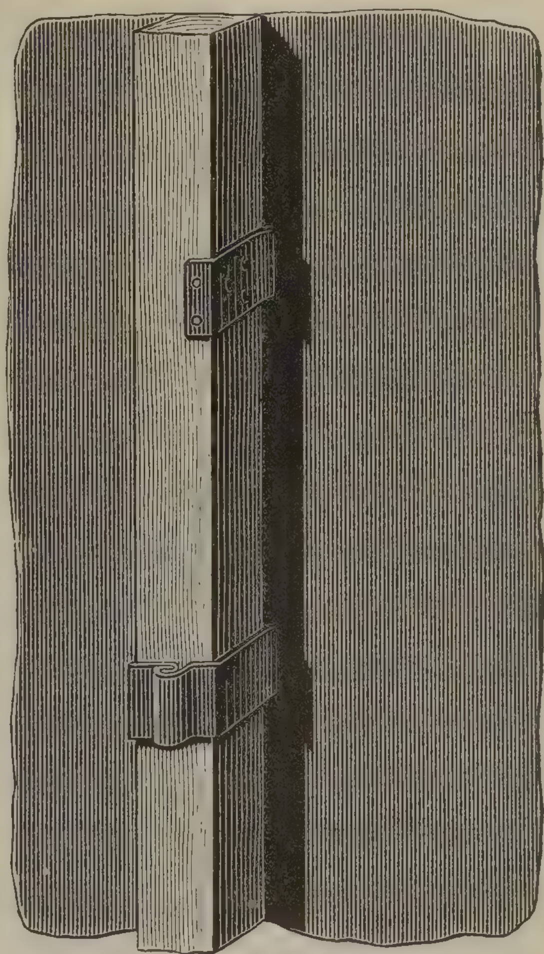
Neuerdings wird das Bleilöten auch mittels einer reinen Knallgasflamme bewirkt, wobei sowohl Sauerstoff wie Wasserstoff im komprimierten Zustande angewendet werden. Man kann auf diesem Wege viel schneller arbeiten. Die Sauerstofffabrik, Berlin O., verkauft dazu passende Brenner. Natürlich sind sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff in „Bomben" enthalten und werden durch eigene Sparmischbrenner voneinander getrennt; beim Weglegen derselben drosselt sich die Flamme von selbst. Wo man Wassergas in der Fabrik hat, kann man damit ohne Gebläse direkt löten, muß aber die durch den hohen Kohlenoxydgehalt verursachte Giftigkeit dieses Gases bei der Arbeit beachten.

Die Errichtung der Bleikammern wird an verschiedenen Orten verschieden ausgeführt. In England ist das Verfahren fast allgemein das folgende. Man beginnt immer mit den Seiten, für welche man die Tafeln von der größten möglichen Breite (die meisten Walzwerke liefern sie bis 2,35 m breit, manche noch darüber) und von einer solchen Länge walzen läßt, daß man 0,10 m mehr als die Höhe der Kammer hat, wobei in England (vergl. S. 374) natürlich darauf Rücksicht genommen wird, daß die eine Längsseite der Kammer 0,30 m höher als die andere wird. Man rechnet nämlich 0,15 m zum Überschlag über die Deckschwelle, dagegen läßt man die Seitenwände nur bis 0,05 m vom Boden gehen, weil man auf die Ausdehnung des Bleies durch die Kammertemperatur (40 bis 60°) rechnet.

Es wird nun auf dem gedielten Boden, welcher S. 372 erwähnt worden ist, eine ebene Bretterwand gefertigt, welche auf der Rückseite mit Bohlen zusammengehalten ist, auf der Oberseite dagegen vollständig glatt sein muß. Sie bekommt die Breite je zweier oder auch dreier Bleitafeln (also z. B. 4,7 oder 7 m) und die Höhe der Kammer, was also natürlich nur in dem Falle angeht, wo die Kammer mindestens ebenso breit wie hoch ist; der gegenteilige Fall wird nur sehr selten vorkommen. Die Bleitafeln werden nun auf dieser Unterlage flach aufgerollt nebeneinander gelegt, wobei die eine, nach der oben angeführten Regel, etwa 0,050 m über die andere hinüberragt, und der Rand derselben wird mit der anderen zusammengelötet; zugleich lötet man auch an die Tafeln sämtliche Bleilaschen an, über deren Disposition unten ein Näheres gesagt werden wird; dies geht an, weil die obere Seite der Bleitafel nach dem Auf-

richten die äußere wird. Den obersten Rand derselben biegt man über den Rand der Unterlage herum, um sie daran festzuhalten, und wenn alles fertig ist, windet man diesen Rand mit einem Flaschenzuge in die Höhe, so daß sich die Unterlage mit den Bleitafeln aufrichtet und an die eine Seite des Kammergerüstes anlegt. Man biegt nun sofort den oberen Bleirand über die Deckschwelle des Kammergerüstes und nagelt ihn an diesem, sowie die Laschen an ihren betreffenden Stellen fest. Man bedient sich dazu nicht der geschnittenen oder Drahtnägel, sondern geschmiedeter Nägel mit breitem Kopfe, etwa 0,040 m lang, deren Köpfe sämtlich (mehrere auf einmal) durch Eintauchen in geschmolzenes Blei mit einem sie später vor der Säure schützenden Überzuge versehen worden sind. Wenn die Bleiwand vollständig an ihrer Stelle befestigt worden ist, so läßt man die Unterlage wieder herab, rückt sie um ihre eigene Breite fort, macht ein zweites Stück Wand auf ihr fertig, und geht so vom einen bis zum anderen, bis man um die ganze Kammer herum ist. Nur für die Ecken zieht man es vor, einzelne Bleitafeln anzuwenden, welche die Ecken bilden, aber in derselben keine scharfe Kante, sondern eine sanfte Abrundung zeigen; sie sind so viel stärker. Der Zweck obigen Verfahrens ist der, das vertikale Löten auf ein Minimum zu reduzieren, und es ist dem früher üblichen Verfahren bei weitem vorzuziehen, wonach jede einzelne Bleirolle in die Höhe gewunden, ihr Rand über die Oberschwelle gelegt und die Tafel durch ihre eigene Schwere aufgerollt wurde; dann mußte jede einzelne Tafel mit ihren Nachbaren vertikal zusammengelötet und die Laschen in ebenso unbequemer Weise aufgelötet werden. Wenn es irgend angeht, richtet man die Nähte so ein, daß sie nicht hinter die Ständer fallen, damit man bei etwaigen Reparaturen leichter daran kommen kann; auch schon aus diesem Grunde ist es sehr empfehlenswert, das Kammergerüst wie in Fig. 145, 156, 158 u. s. w. zu konstruieren, wo die Ständer überhaupt nicht das Blei berühren.

Fig. 154.



$\frac{1}{50}$

Die Laschen der Seitenwände müssen sich nach der Bauart des Gerüstes richten. Wenn dieses nur aus Vertikalständern (natürlich zwischen Ober- und Unterschwellen eingezapft), aber ohne horizontale Querriegel besteht, so müssen die Laschen aus senkrecht stehenden Bleilappen bestehen, welche seitlich an die Ständer angenagelt werden (mit je fünf überbleieten Nägeln). Besser ist es schon, wenn die Lasche lang genug ist, um etwas über die Kante des Ständers herumgebogen werden zu können, wo dann zwei der Nägel nach vorn

hin kommen (s. Fig. 154 oben). Solche Laschen kommen abwechselnd auf die eine und die andere Seite des Ständers, und zwar je eine auf 1,3 m Entfernung.

Bei beiden Einrichtungen kann die Kammerwand sich nicht der Temperatur entsprechend ausdehnen und zusammenziehen; dies bewirkt leicht Verziehen der Wände und Abreißen der Laschen, und es ist daher eine Einrichtung vorzuziehen, welche dies ermöglicht. Es wird dann nämlich nur die oberste Lasche in dieser Weise festgenagelt; statt der unteren dienen zu beiden Seiten des Ständers angelötete, etwas längere Bleistreifen, welche sich vorn über dem Ständer treffen und daselbst durch Falzen vereinigt sind (s. Fig. 154 und Fig. 155). Ein Annageln findet gar nicht statt, und es gestattet diese Einrichtung der Wand, sich an dem Ständer herauf und hinab zu bewegen, während doch die Steifigkeit der Wand noch erhöht wird, da sie an zwei Stellen festgehalten wird, wo es bei der ersten Einrichtung nur an einer geschah. Dies kostet freilich etwas mehr Blei und Arbeit, als die einfachen angenagelten Laschen. In beiden Fällen ist die Höhe der Laschen etwa 0,20 m.

Fig. 155.

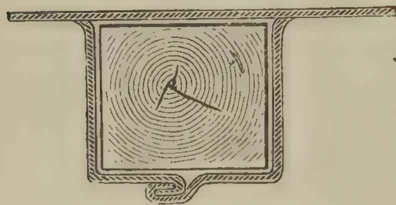


Fig. 157.

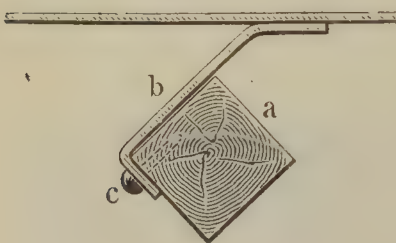


Fig. 156.

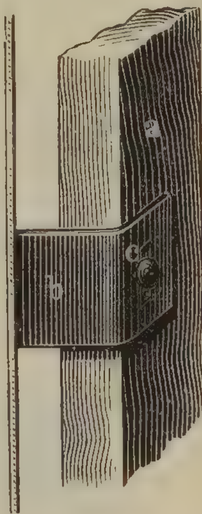
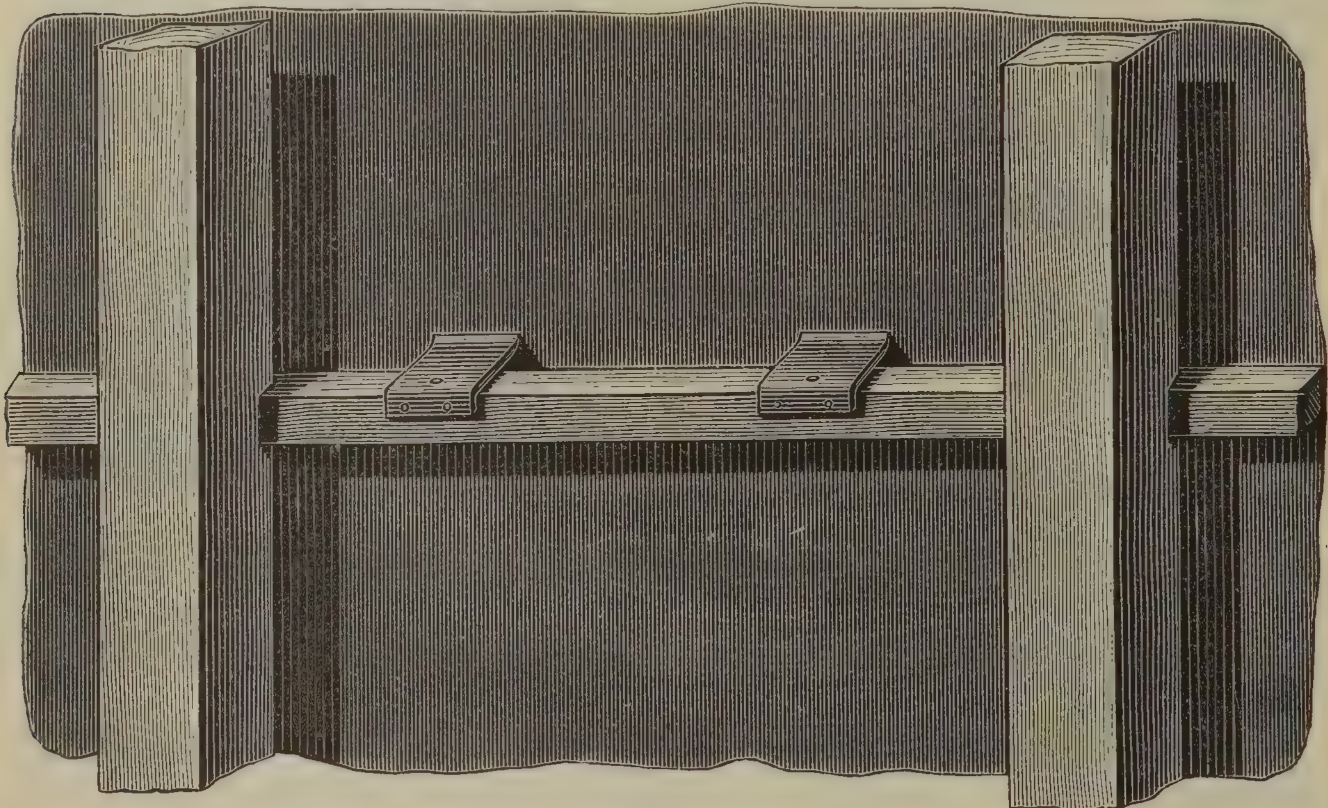


Fig. 158.

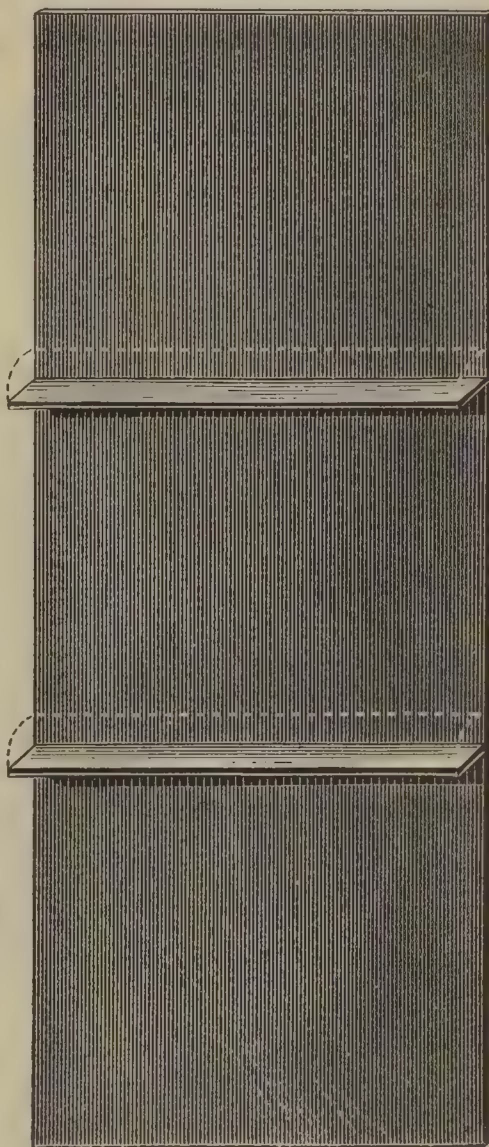


Der Zweck, das Blei von dem Holze entfernt zu halten und ihm zugleich genügende Beweglichkeit für Temperaturänderungen zu geben, wird bei der in Fig. 156 und 157 gezeigten Anordnung gut erreicht. Der Ständer *a* ist mit einer seiner Kanten nach dem Blei zu gestellt. Die Lasche *b* geht um die nächste Kante von *a* herum und ist an das Holz nicht mit gewöhnlichen Nägeln

angenagelt, sondern mit einem breitköpfigen Stifte *c*, welcher durch einen 5 cm hohen Schlitz in dem Blei hindurchgeht. Dieser gestattet dem Blei, nach der Ausdehnung und Zusammenziehung der Kammerwände aufwärts und abwärts zu gleiten.

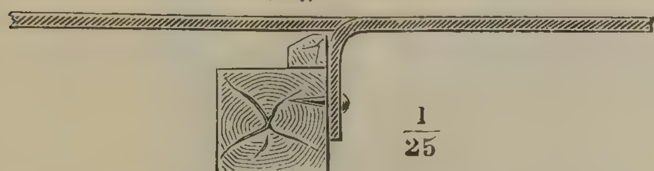
Wenn das Kammergerüst mit horizontalen Querriegeln gebaut ist, so bringt man nur einige wenige (in manchen Fabriken gar keine) Vertikallaschen an, sondern nur horizontale, welche sich um den Querriegel herumbiegen und an ihm festgenagelt sind, wie es Fig. 158 zeigt, und zwar immer je zwei für jedes Feld, 0,15 m lang.

Fig. 159.



Diese Art der Befestigung der Bleiwände schützt sie bedeutend mehr vor Verziehen, als die vertikalen Laschen, und überträgt das Gewicht in rationellerer Weise auf das Gerüst; dies wird auch durch Auskunft der Chemischen

Fig. 160.



Fabrik Rhenania (1902) bestätigt. Außerdem gestattet sie auch, das Blei von dem Holz weiter entfernt zu halten, da die Laschen etwas (nicht über 0,012 m) freien Raum zwischen der Bleiwand und den Riegeln lassen können, ohne ihrer Tragkraft zu sehr zu schaden; in der Zeichnung ist dies auch angedeutet.

Man kann auch (nach Scheurer-Kestner in Wurtz, Dict. d. Chim. 3, 146) die Kammerseiten aus horizontalen Bleiplatten aufbauen, wobei der Überstand dann an Stelle der Laschen auf die horizontalen Querschwellen aufgenagelt wird, wie es Fig. 159 zeigt; man muß aber erst die ganze Höhe der Kammer fertig machen, das Ganze auf ein rundes Holz rollen und von der Höhe herab sich aufrollen lassen. Dabei wird nicht so viel Zug auf die Nähte ausgeübt, als wenn man dasselbe System auf der Länge nach herunterhängende Bleiplatten ausübt, indem jede Platte gerade an der Stelle unterstützt ist, wo der Zug eintreten würde, und es scheint dieses System vieles für sich zu haben; es erspart das Blei und die Arbeit für sämtliche Laschen und gibt der Kammerwand eine sehr solide Unterstützung.

Mindestens ebenso solide ist das System, nach welchem die Bleikammern in Aussig gebaut sind. Dort sind gar keine Seitenlaschen vorhanden, sondern jeder Säule des Kammergerüstes entspricht ein der ganzen Höhe der Kammer nach an diese angelöteter Bleistreifen (wohl der nach außen gerichtete Überstand), welcher seitlich an die Säule angenagelt ist; zwischen der letzteren und

der Kammerwand befindet sich noch eine kleine Holzleiste, um den Luftzutritt zu dem Kammerblei möglichst zu vermehren. Fig. 160 (a. v. S.) zeigt dies deutlicher (im Horizontaldurchschnitt).

Benker empfiehlt durchbrochene Laschen (Fig. 161 bis 163). Fig. 161 zeigt im Durchschnitt von oben die Kammerwand *a*, die Ständer *b*,

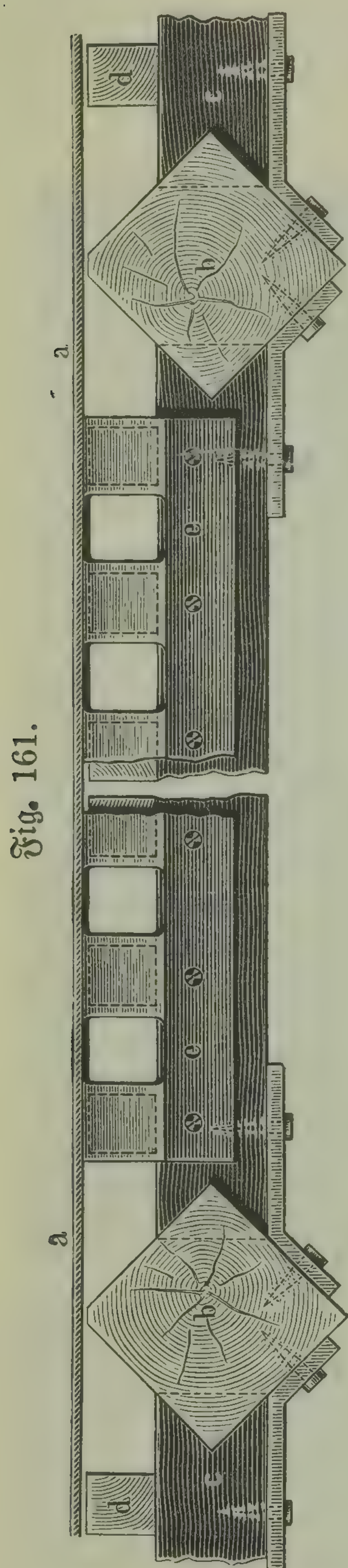
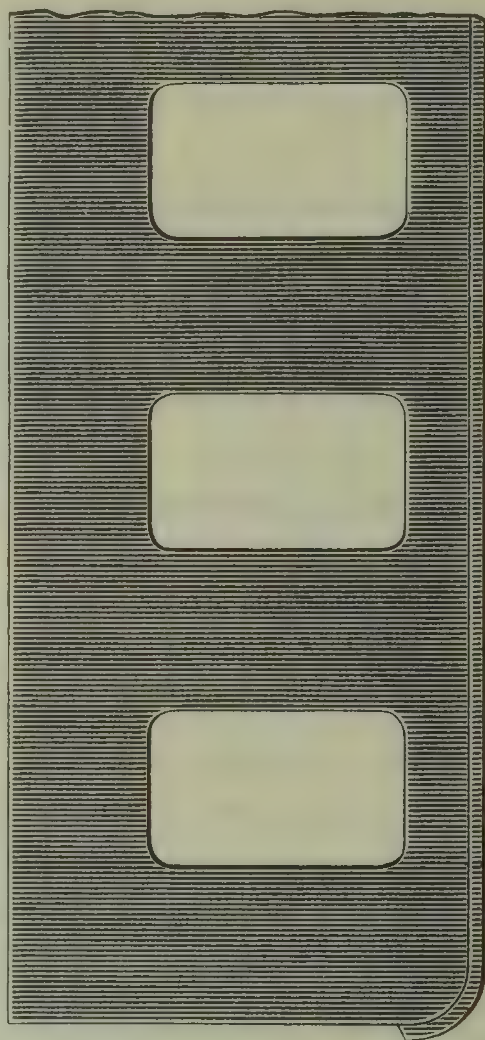


Fig. 161.


Fig. 163.

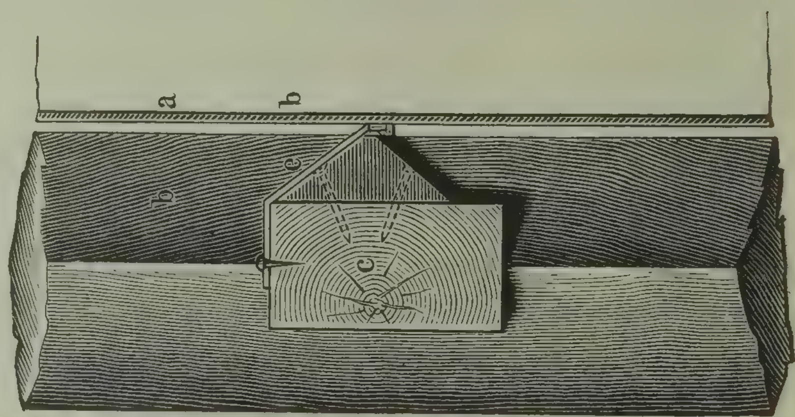


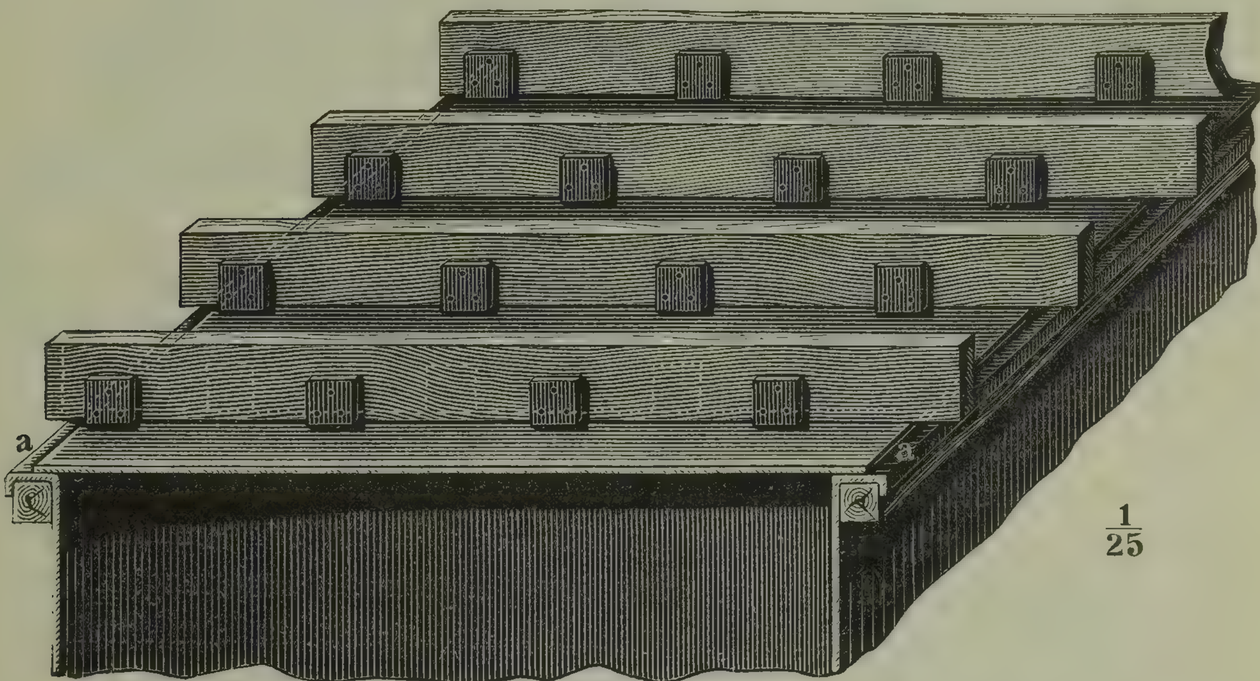
Fig. 162.

Riegel *c*, Holzleisten *d* und Laschen *e*; Fig. 162 ist ein Aufriß. Das Kammerblei ist 5 bis 6 cm vom Holz entfernt und die Löcher in den Laschen verursachen einen aufsteigenden Luftstrom, welcher das Blei kühlt, und weniger Staubansammlung gestattet. Dieses System eignet sich namentlich für den in Frankreich oft ausgeübten „Intensivbetrieb".

In dem zuerst beschriebenen, in England allgemein üblichen Falle lötet

man meist nur etwa ein Meter der einzelnen Nähte, und zwar deren obersten Teil, zusammen, zu dem Zwecke, um lieber erst die Kammer abdecken und dann den übrigen Teil auch bei ungünstigem Wetter in Muße vollenden zu können. Man geht also zunächst zur Konstruktion der Kammerdecke über. Dazu benötigt man ein auf Rollen oder einfachen Holzwalzen bewegliches Baugerüst aus hohen, der Quere nach verbundenen Holzböcken, welches die Höhe und Breite der Kammer hat und in der Länge mindestens der Breite zweier, besser dreier Bleitafeln entspricht. Es wird innerhalb der Kammer zusammengesetzt, indem man durch Zurückbiegen einer Wandtafel Raum zum Einbringen der Balken gewinnt. Dieses fliegende Gerüst wird oben wieder mit einer ganz ebenen Dielung versehen und darauf werden nun die zur Kammerdecke dienenden Tafeln ausgebreitet. Diese haben zur Länge etwas mehr als die Kammerbreite, so daß sie an jeder Seite etwa 0,075 m überstehen. Sie reichen also nicht ganz so weit als der Überstand der Seitenwände

Fig. 164.



(0,15 m), und es bleibt wieder eine zur Lötung passende Fuge, Fig. 164, *a*, welche recht stark verlötet wird. Alsdann werden die Fugen der Tafeln selbst verlötet und die Decklaschen sämtlich angelötet. Diese dienen dazu, um die Kammerdecke von oben an die tragenden Deckquerschwellen zu befestigen. Die letzteren sind bei einer Kammerbreite von 6 bis 8 m, 0,075 bis 0,110 m dick und 0,275 bis 0,30 m hoch, und liegen in Abständen von 0,37 bis 0,45 m von Zentrum zu Zentrum. Ihre Länge ist mindestens so groß, daß sie an die Außenseite der Deckschwellen des Seitengerüstes reichen, um mehr Auflage zu haben; eher sollen sie noch etwas hervorragen. Die Laschen selbst werden von Bleilappen von 0,15 bis 0,18 m im Quadrat gebildet, welche in Abständen von 0,45 m und zwar abwechselnd auf beiden Seiten der Querbalken stehen (d. h. auf jeder Seite 0,90 m voneinander entfernt). In anderen Fabriken nimmt man weniger, aber längere Lappen. Sie werden senkrecht aufgebogen, und an die mit der hohen Kante darüber gelegten Deckschwellen mit je fünf überbleieten Nägeln angenagelt, und zwar so, daß ein wenig Luft zwischen der

Bleidecke und dem Holze bleibt. Wenn alles dies fertig ist, so trägt die oberste Balkenlage, also die Deckschwellen, mit Hilfe der Laschen das Blei der Kammerdecke, und die Schwellen selbst ruhen wieder ihrerseits auf dem Seitengerüst, obwohl von unmittelbarer Berührung mit diesem durch den Überstand der Kammerwände getrennt.

Zu Griesheim wendet man folgende Art der Errichtung der Kammern an. Auf einem Gerüste von der ganzen Grundfläche der Kammer, aber oberhalb derselben, werden zuerst die Endwände der Kammer angefertigt; darüber, ohne die ersteren zu entfernen, erst die eine, dann die andere Seitenwand, und zuletzt werden die die Decke bildenden Tafeln aufgelegt und zusammengelötet. So liegen also fünf Lagen Blei übereinander. Zuletzt werden die Decklaschen angelötet und an die Deckbalken angenagelt, welche an ihre richtigen Plätze kommen. Die ganze Bleimasse wird nun an sechs Differentialflaschenzügen aufgehängt und das Gerüst wird entfernt. Sowie dies geschieht, fallen die End- und Seitenwände in ihre Plätze herunter und brauchen nur noch an den Ecken miteinander verbunden zu werden, was im stumpfen Winkel geschieht. Bei diesem Verfahren geschieht fast alles Löten in horizontaler Richtung, also viel schneller, billiger und solider.

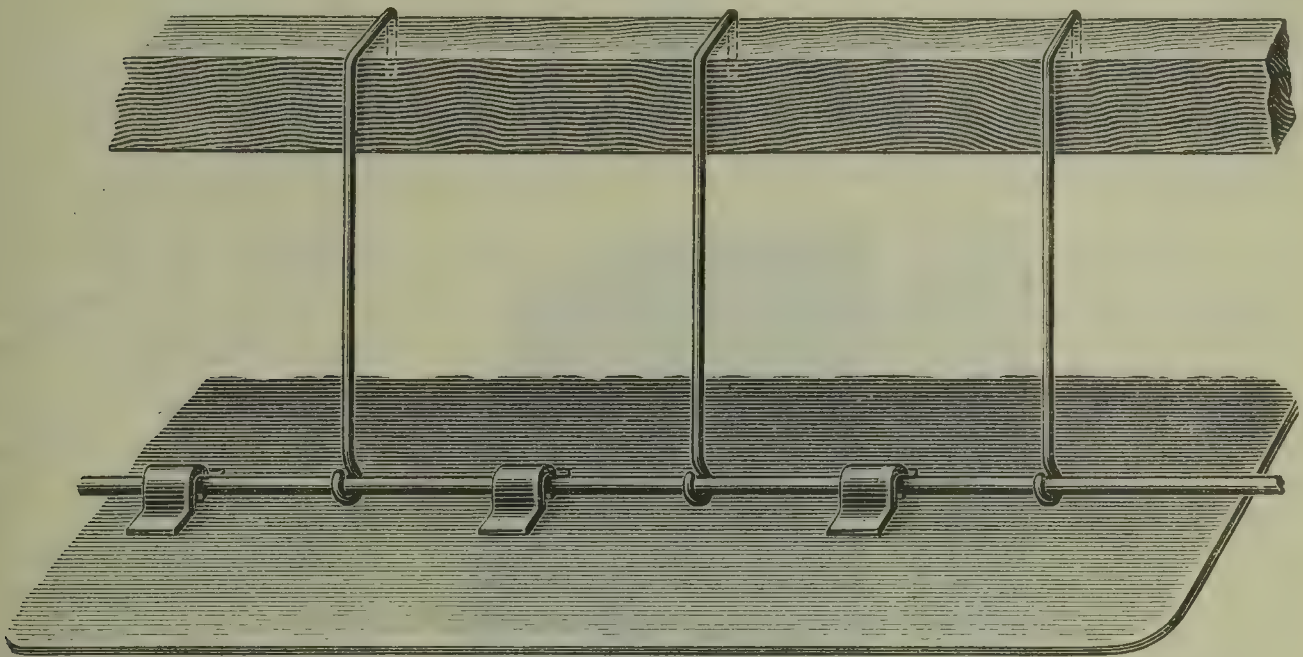
Die Deckbalken selbst werden, um nicht umzukanten, durch einige darüber genagelte Bretter miteinander verbunden, welche zugleich Gänge über den Kammern bilden. In den Fabriken, welche ihre Kammern unter Dach haben, legt man meist wieder starke Längsschwellen darüber, verbindet die Deckbalken durch eiserne Krampen damit und hängt das Ganze an dem entsprechend stark zu konstruierenden Dachstuhl auf.

Wo die Breite der Kammer zu groß ist, als daß man einfache Deckquerschwellen anwenden könnte, muß man zwei Längen derselben miteinander verkämmen und durch ein Sprengwerk nach den Regeln der Zimmerkunst absteifen; dabei können dann die nach Art von Hängewerken versprengten Trägerbalken quer über die Kammbreite laufen, und die eigentlichen Deckschwellen, an denen das Deckblei selbst mit Laschen hängt, laufen dann parallel mit der Längsseite der Kammer, und sind in die queren Tragebalken entweder eingezapft, oder, was stärker ist, sie ruhen in gußeisernen, an die Tragebalken angebolzten Schuhen. Dies ist jedoch nur bei unter freiem Himmel stehenden Kammern nötig, und ist nicht gerade sehr angenehm, wegen großer Belastung des Kammergerüstes. So breite Kammern haben sich überhaupt nicht bewährt (vergl. S. 395).

Ganz verschieden von dem beschriebenen System der Kammerdeckenkonstruktion ist ein anderes, welches sich oft in kontinentalen Fabriken findet. Es sind dabei gar keine hölzernen Deckschwellen vorhanden, sondern an Stelle derselben dünne Stangen von Rundeisen, etwa 13 mm im Durchmesser, an welchen durch einen an beiden Seiten verlöteten, fast die ganze Stange bedeckenden Bleiüberzug die Decke der Kammer befestigt ist. Diese horizontalen Stangen selbst sind in kurzen Abständen durch noch dünnere vertikale Stangen (7 mm dick) an dem Dachgebälke aufgehängt, welches natürlich zu diesem Zwecke hinreichend stark genug konstruiert sein muß. Bei unbedachten Kammern ist dieses System natürlich nicht möglich; Fig. 165 erläutert dasselbe deutlich.

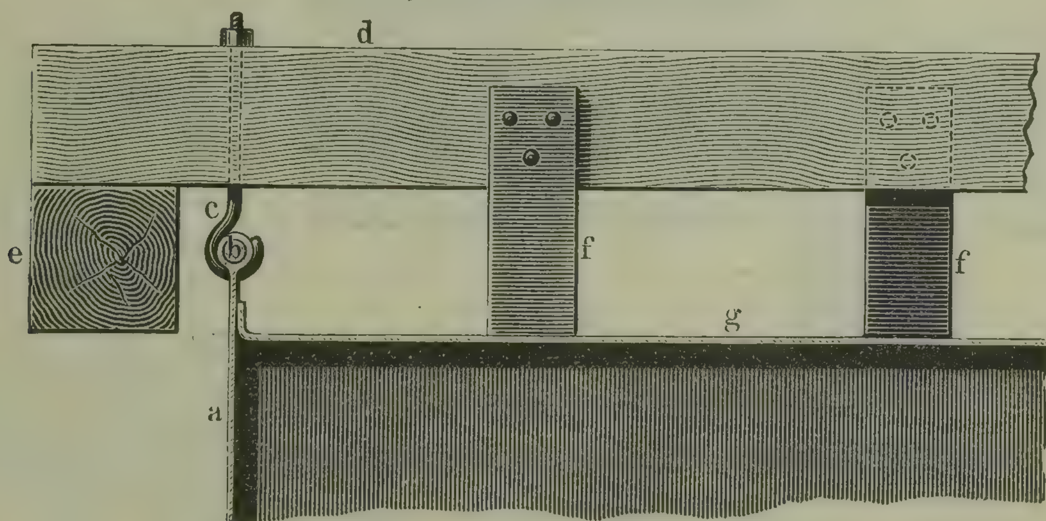
Ein anderes System, das man nach Belieben mit dem Dachgebälk verbinden kann oder nicht, ist in Fig. 166 gezeigt. Die Kammerwand *a* ist etwas in die Höhe verlängert und biegt sich um eine 20 mm starke Eisenstange *b*, wobei das um das Eisen herumgebogene Ende an das andere Blei wieder angelötet ist. Hier und da sind Löcher für den Durchgang der Haken *c*, welche

Fig. 165.



an starke Tragbalken *d* angebolzt sind. Letztere können Teile des Dachgebälkes bilden, oder aber ganz unabhängig davon auf der Deckschwelle *e* liegen. Die Laschen *ff* halten die Kammerdecke *g* fest und verhüten ihr Einsinken; der Spielraum zwischen der Unterseite von *d* und *g* beträgt 20 cm. Der Zweck

Fig. 166.

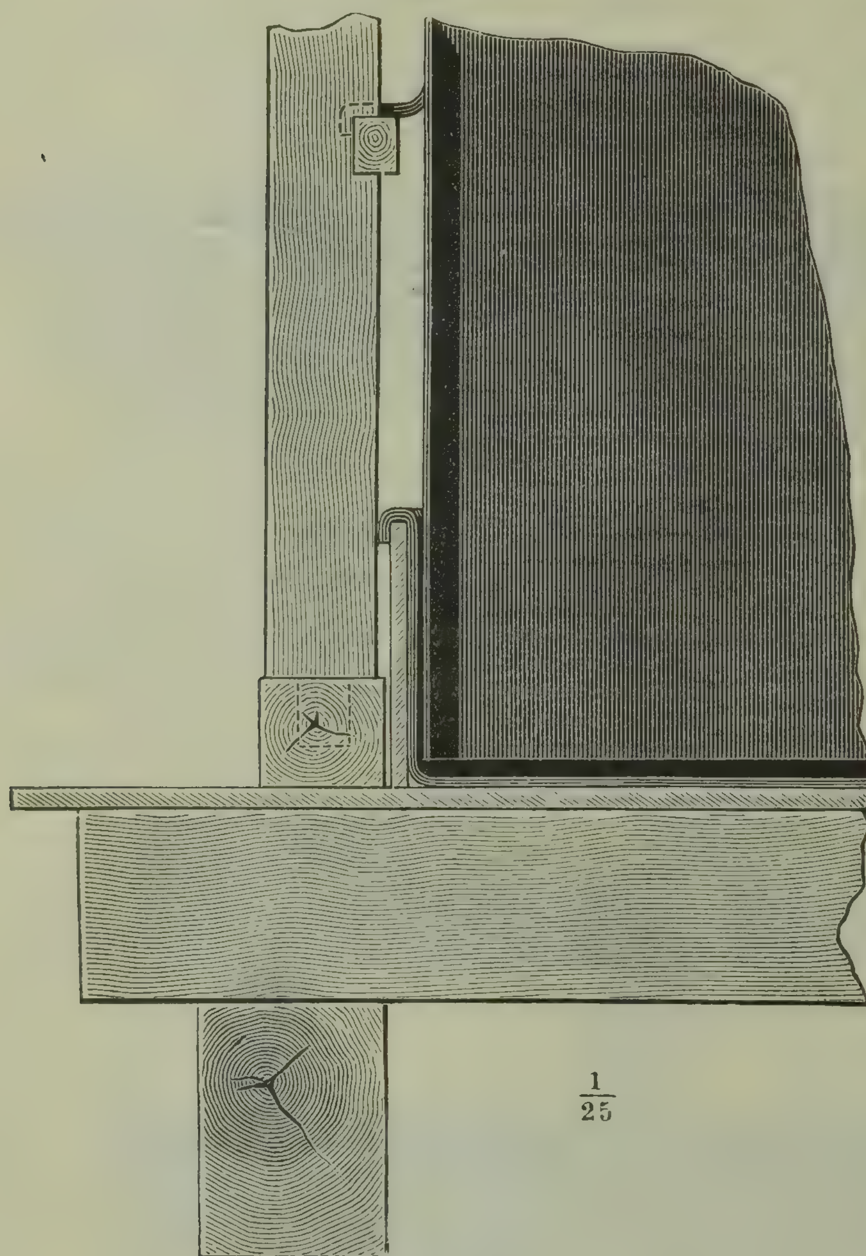


dieser sehr guten Anordnung ist der, jede Berührung zwischen Holz und Blei selbst an der Kammerdecke zu vermeiden.

Der Boden der Kammer wird immer bis zuletzt aufgespart und es kommt wohl selten mehr vor, in England niemals, daß man, nach älteren Vorschriften, ihn zuerst fertig macht, und dann mit Brettern, Stroh u. dergl. gegen Beschädigung durch die inneren Gerüste, die Werkzeuge u. s. w. zu schützen sucht, statt ihn eben einfach erst dann anzulegen, wenn alles übrige fertig ist. Man findet den Boden nicht in allen Fällen gleich konstruiert. In

manchen Fabriken ist er an die Seitenwände ringsherum angelötet, und es sind nur an einzelnen Stellen passende Öffnungen zum Abziehen der Säure, zum Entnehmen der Proben u. s. w. vorhanden. In der Mehrzahl der Fabriken (allgemein in England und Frankreich) ist der Boden von den Seiten unabhängig und bildet einen enormen Trog oder „Schiff" mit aufstehenden Rändern, in welches die Seitenwände hinabhängen, wobei durch die Bodensäure, in welche die letzteren eintauchen, ein hydraulischer Verschluß für das Gas gebildet wird. Das letztere System gestattet den Kammerwänden, sich je nach der Temperatur beliebig auszudehnen und zusammenzuziehen, und macht zugleich die Bodensäure auf allen Seiten zugänglich, so daß man es meist trotz des größeren Aufwandes an Blei vorzieht. Übrigens sind doch neuerdings viele Fabriken zu dem ersterwähnten System der verschlossenen Böden übergegangen. Sehr häufig wird der aufstehende Rand, den man, um genügenden Raum für die Säure zu haben, nicht unter 0,35 m hoch machen sollte, aus einem doppelt so breiten Bleistreifen durch Aufbiegen gemacht, wobei dann 0,35 m Breite horizontal zu liegen kommen und schon einen Teil des Bodens bilden; der letztere wird dann durch Zusammenlöten mit anderen Bleiplatten vollends fertig gemacht. Dies ist für die Löter etwas bequemer, als die Platten ganz über die Breite der Kammer einschließlich des Aufstandes zu nehmen und letzteren im ganzen aufzubiegen. Es ist ungemein zu empfehlen, den Aufstand oben nicht lose zu lassen, wobei er sich sehr leicht durch den Seitendruck der Säure ausbaucht und senkt, sondern rings um den Kammerboden ein 0,025 m dickes Brett zu stellen, über dessen Rand der Aufstand herumgebogen und außen mit überbleieten Nägeln festgenagelt wird. Dies zeigt Fig. 167. Statt eines ganzen Brettes nimmt man noch besser nur horizontale oder senkrechte Leisten, welche Luftkühlung des Bleies zulassen.

Fig. 167.



In Stolberg wird der Aufstand und das Brett um den unteren Kammerrand herum bis zu 75 cm hoch gemacht, das Brett dann aber entsprechend verstärkt, um dem Seitendruck der Säureschicht Widerstand zu leisten.

In manchen Fabriken wird der Boden durch angelötete Scheidewände, welche die ganze Höhe des Aufstandes haben müssen, in mehrere (zwei bis vier) Teile geteilt, um bei etwa vorkommenden Reparaturen des Bodens die Kammer nicht ganz von Säure entleeren zu müssen. In den meisten Fällen tut man dieses nicht, denn jene Einrichtung hindert die freie Zirkulation der Säure, und ist darum nicht nötig, weil der Boden der Kammer gerade derjenige Teil ist, welcher am allerwenigsten leidet und bis zu Ende aushält, ausgenommen den Fall einer groben Verletzung durch Salpetersäure u. dergl., der überhaupt nicht vorkommen sollte.

Falding (Min. Ind. VII, 679 ff.) gibt Einzelheiten der Kammerkonstruktion nach dem in England und Amerika meist üblichen System.

Fig. 168.

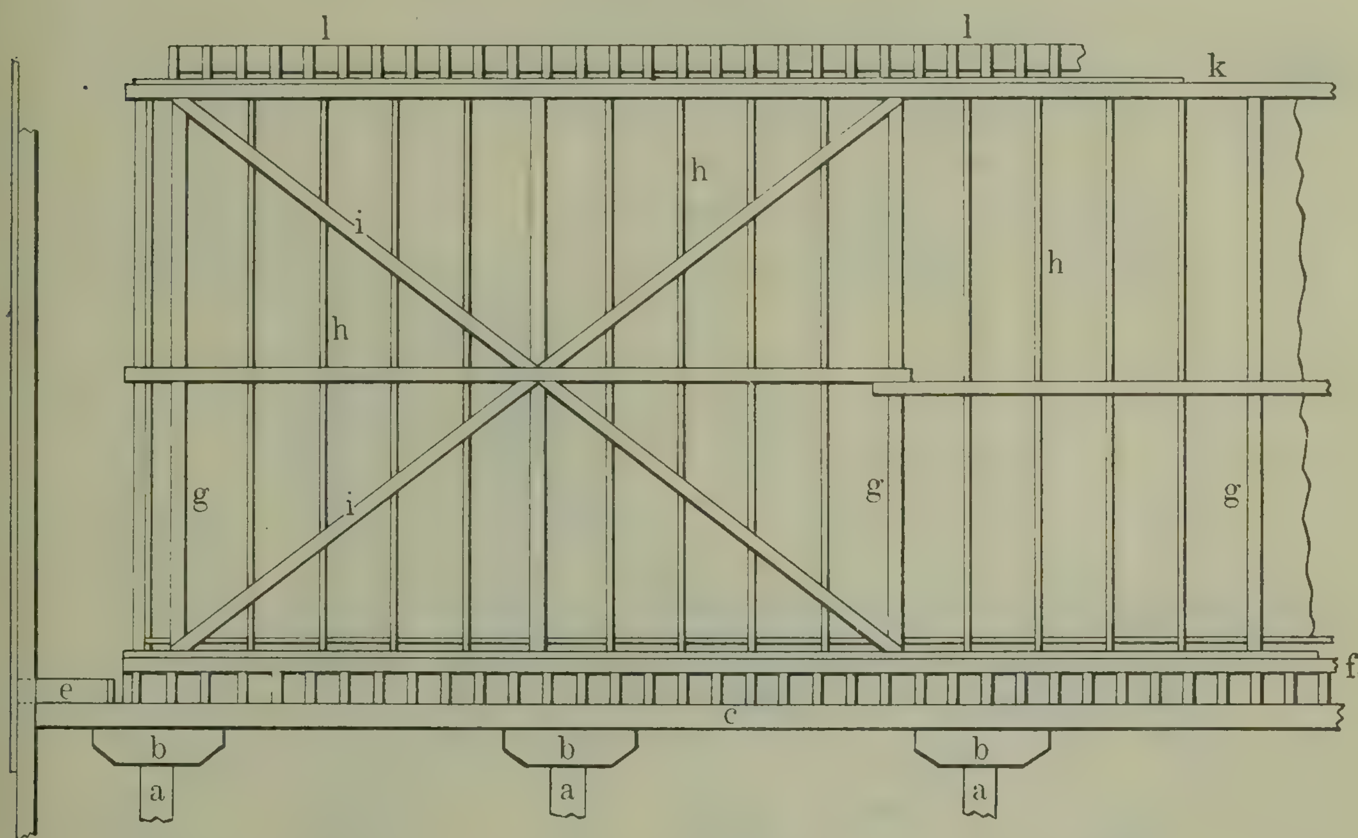


Fig. 168 zeigt einen Teil der Kammerseite im Aufriß. Die Pfeiler *a, a* sind aus Holz 0,556 × 0,356 m; die Sattelhölzer *b, b* 0,356 × 0,356 × 0,127 m; die Langschwellen *c* 0,356 × 0,356 m; die Querbalken *d* 0,076 × 0,381 m und 0,406 m von Mitte zu Mitte; Fischgrätenspreizen 0,076 × 0,051 m; Seitengänge mit Querbalken 0,051 × 0,305 m. Das Kammergerüst selbst besteht aus Grundschwelle *f* 0,152 × 0,254, mit einem Dübel für jeden Pfeiler und einem Fußnagel für jeden Zwischenständer. Die Hauptständer *g g* messen 0,152 × 0,152 m, 4,22 m von Mitte zu Mitte; die Zwischenständer *h h* 0,152 × 0,051, 0,838 von Mitte zu Mitte; die Versteifungen *i i* 0,152 × 0,051 m, mit Übergreifschrauben für jeden Hauptständer und Bolzen für jeden Zwischenständer. Die Oberschwelle *k* mißt 0,152 × 0,254 m, mit Übergreifschraube für jeden Hauptständer und Fußnagel für jeden Zwischenständer. Die

Deckenquerbalken *ll* sind 0,076 × 0,381 m, 0,356 m von Mitte zu Mitte, verbunden durch drei Brückengänge von 0,052 × 0,305 m Brettern.

Fig. 169.

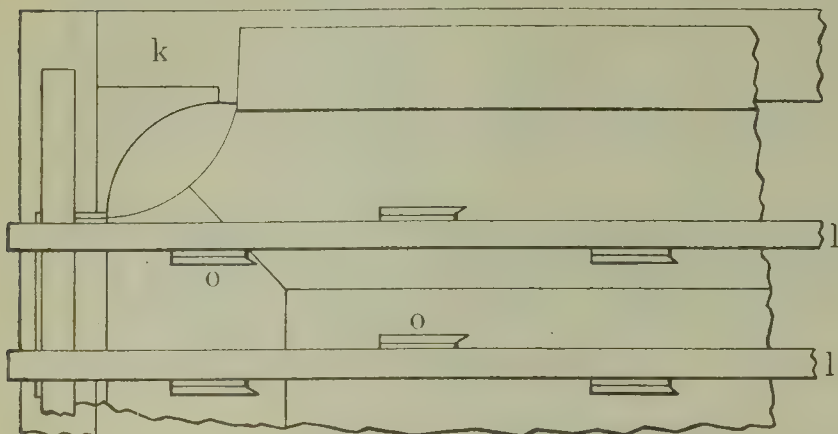


Fig. 170.

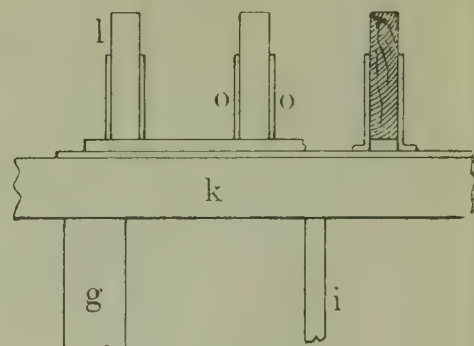


Fig. 171.

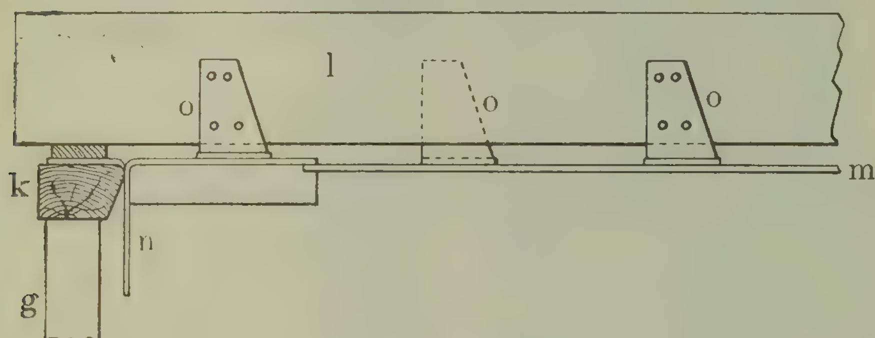


Fig. 172.



Fig. 173.

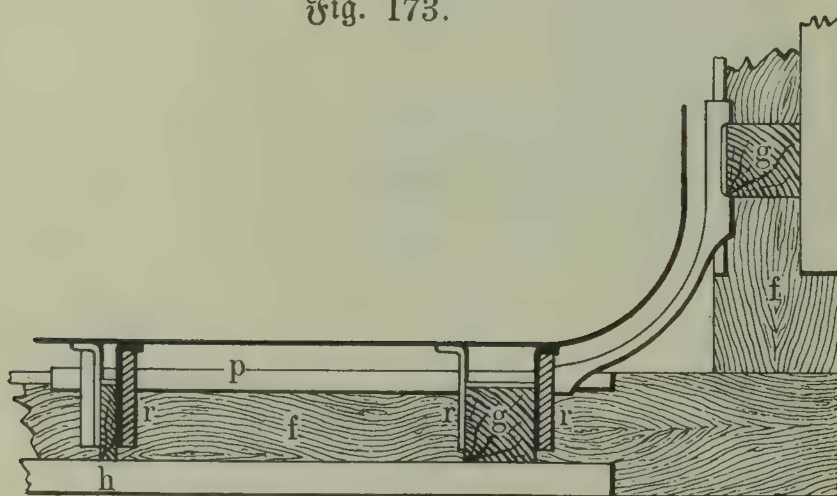


Fig. 174.

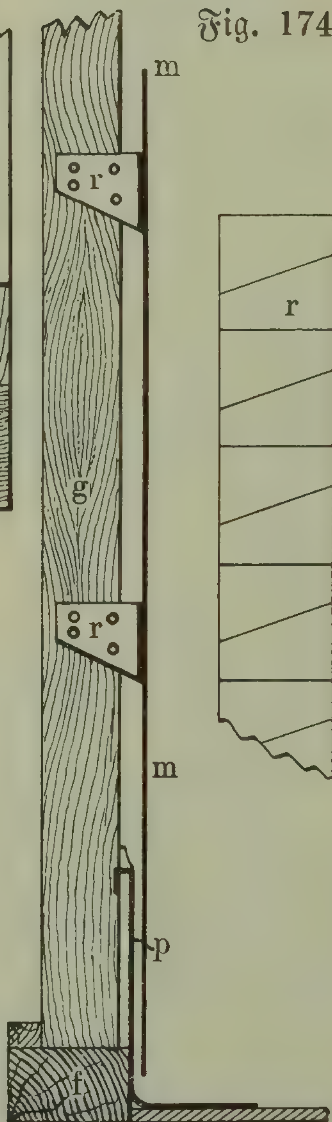


Fig. 175.

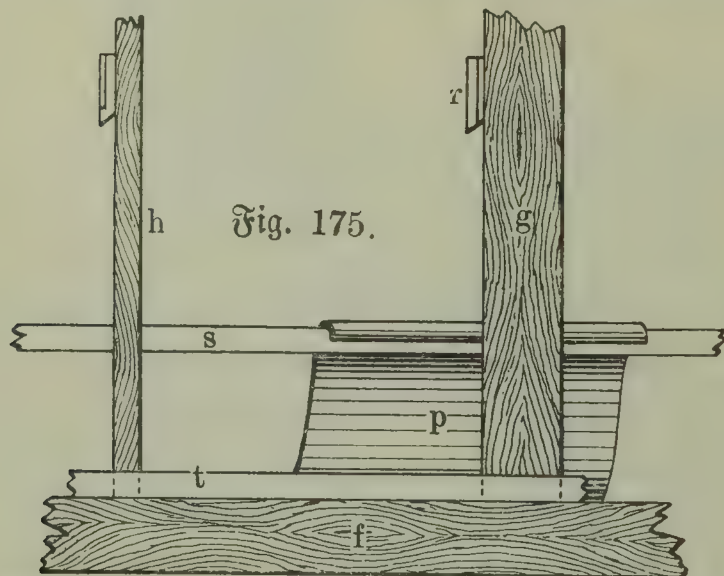


Fig. 169 zeigt einen Teil der Kammerdecke von oben gesehen, Fig. 170 und 171 dieselbe im Querschnitt, in größerem Maßstabe. Man sieht daraus,

wie das Kammerblei *m* an der Decke an die Seiten *n* angelötet und über die Oberschwelle *k* hinübergebogen ist, und wie die Laschen *o o* (0,610 m von Mitte zu Mitte) die Decke an den Querbalken *l l* aufhängen. Fig. 172 zeigt wie die Laschen aus einem Streifen Walzblei herausgeschnitten werden.

Fig. 173 gibt einen Horizontalschnitt durch eine Kammerecke, Fig. 174 einen Längsschnitt durch den unteren Teil einer Kammer, woraus man sieht, wie die Laschen *r r* an den Ständern *g h* befestigt sind und wie das Seitenblei *m* und das Schiff *p* von diesen abstehen. Fig. 175 zeigt, wie die Seitenwand *p* des Schiffes über die Leiste *s* (0,051 × 0,025 m) hinübergebogen ist und am Boden durch eine andere Leiste *t* (0,076 × 0,051 m), die an die Bodenschwelle festgebolzt ist, gehalten wird.

In England, wo das Klima auch im Winter verhältnismäßig milde ist, werden die Bleikammern fast nie unter Dach aufgestellt, sondern, wie S. 374 beschrieben, so gebaut, daß der Regen von ihnen ablaufen kann. Es muß aber auch dann der Zwischenraum zwischen je zwei Kammern mit einem leichten Dache versehen und um das Ganze ein leichtes Bretterhaus errichtet werden, hauptsächlich, weil sonst bei heftigem Winde die Kammerseiten von dem Gerüste abgerissen werden würden und eine Kammer ganz niedergeworfen werden könnte. Man versieht diese Bretterhäuser mit Fenstern oder mit nach dem Winde stellbaren Jalousieöffnungen. Sie werden in den dem Winde ausgesetzten Gegenden immer zuerst gebaut, sobald die Kammerfundamente und das Holzgerüst fertig sind, aber ehe noch das Blei an die letzteren befestigt wird, weil während des Baues die unvollendete Kammer noch viel mehr dem Umreißen durch einen Windstoß ausgesetzt ist, als nach ihrer Vollendung.

Bei der englischen Einrichtung sind also die Kammerdecken der Sonnenhitze im Sommer und dem Schnee im Winter ausgesetzt; man kann dies dort ohne Gefahr tun, weil beides höchst selten im übermäßigen Grade vorkommt. Auch die Seiten der Kammern sind in den dem Winde weniger ausgesetzten Gegenden daselbst öfters ohne Schutz vor dem Wetter, aber nie in gut eingerichteten Fabriken.

In Südfrankreich sind umgekehrt die Kammerdecken immer durch ein Dach vor der Sonne und dem Regen geschützt; dagegen sind die Seiten meist frei, was sie der brennenden Sonne aussetzt und gewiß nicht gut ist. In Nordfrankreich, Belgien und Deutschland findet man die Kammern stets in Gebäuden, meist sehr leichter Konstruktion, völlig eingeschlossen.

Niedenführ empfiehlt, die Kammern auf Ziegelpfeiler zu stellen und die Zwischenräume außen mit einer dünnen Mauer auszufüllen. Die Kammern selbst versieht er mit hölzernen Umfassungswänden und einem leichten Dache mit Dachpappenbedeckung. Er rechnet die Kosten eines solchen Gebäudes, einschließlich des Kammergerüstes, auf 3 bis $4^1/_2$ Mk.

Erneuerung der Kammern.

Am meisten Abnutzung erfährt die erste Kammer, besonders an ihrem Vorderende und nach der Ansicht mancher noch mehr am Hinterende und den

unmittelbar daran stoßenden Teilen der Seitenwände (vergl. S. 374 und 375). Daher macht man die erste Kammer oft aus stärkerem Blei als die übrigen. Außerdem bemerkt man, daß die Ecken und Winkel sich schneller als die geraden oder abgerundeten Teile abnutzen. Senkrechte Ecken werden daher stets abgebrochen oder abgerundet; dagegen ist dies bei der horizontalen Oberkante nicht gut möglich. Aus diesem Grunde machen einige das Blei an dieser Stelle stärker; andere (s. u. S. 395) geben der Kammerdecke ein gebrochenes Profil, was ebenfalls eine scharfe Kante vermeidet. Der in die Säure eintauchende, abwechselnd dieser und der Luft ausgesetzte Teil nutzt sich ebenfalls schneller ab. Darüber ist man allgemein einig, daß die heißer werdenden Stellen des Bleies sich schneller abnutzen, was man daher beim Bau des Holzgerüstes berücksichtigen muß (S. 373 und 382).

Wir haben im Obigen Gewicht darauf gelegt, daß das Blei, wo irgend möglich, nicht mit Holz in Berührung stehen sollte, sowohl weil es dann durch die Luftkühlung länger vor Abnutzung geschützt bleibt, als auch, weil es dann für Reparaturen zugänglich ist. Aber diese Bedingung läßt sich natürlich nur für die Seitenwände und die Decke, nicht für den Boden herstellen. Zum Glück leidet dieser, welcher durch die Säure und eine Schicht von Bleisulfatschlamm geschützt ist, weniger. Kommt aber dennoch hier ein Leck vor, so ist die Reparatur schwierig. Zuweilen kann man sich helfen, indem man den Abstand des Lecks von den Seiten mißt, in die Kammerdecke ein Loch schneidet und dann einen Eimer Gips oder besser eine Mischung von frischem Pyritstaub und Abbränden hineinschüttet, welche schnell erhärtet und den Leck auf Jahre hinaus verstopfen kann. Gelingt dies nicht, so bleibt nichts übrig, als die Kammer außer Betrieb zu setzen und zu entleeren, um dann durch das Mannloch an den Boden zu gelangen.

Eine Kammer wird sehr viel länger dauern, wenn das Gerüst so solide gemacht ist, und die Laschen so gut angelötet und angenagelt und so zahlreich sind, daß kein Abreißen derselben eintreten kann. Sollte ein solches vorkommen, so müssen sie sofort wieder repariert werden; nirgends wohl kommt das englische Sprichwort so zur Geltung: „A stitch in time saves nine“, das ist „Ein Stich zur rechten Zeit erspart neun“. Wenn man mit der Reparatur zu lange wartet, so faltet sich das Kammerblei, durch sein eigenes Gewicht gezogen, unregelmäßig zusammen, und die Kammer wird dann viel früher arbeitsunfähig. Ganz besonders muß man aber auch darauf achten, daß die am meisten dem Angriff von Säure ausgesetzten Teile des Gerüstes sorgfältig nachgesehen und nötigenfalls sofort ausgebessert oder erneuert werden, ehe die davon abhängigen Teile der Bleikammer selbst ihren Halt verloren haben und zusammengesunken sind. Dies wird am meisten nötig sein an den Ein- und Austrittsstellen der Verbindungsröhren, an den Stellen, wo Säure abgehebert wird u. s. w. Vor allem ist es auch nötig, sich gegen den Wind zu schützen, und etwa defekte Stellen in der bretternen Behausung und dem Dache der Kammern prompt auszubessern; ein heftiger Sturm kann die Laschen von einer ganzen Kammerseite auf einmal abreißen, resp. das ganze Gerüst schief drücken. Um immer gut nachsehen und reparieren zu können, soll man mit

der Breite der Gänge um und zwischen den Kammern nicht zu sehr geizen; 1,5 m wird dazu wohl immer ausreichen.

Unter normalen Umständen nahm man früher an, daß eine Kammer durchschnittlich 8 bis 10 Jahre dauert, wobei sie natürlich in den letzten Jahren schon viel Reparaturen durchzumachen haben wird. Seitdem man jedoch die Kunst des Baues und vor allem der Behandlung der Kammern besser versteht, ist ihre Lebensdauer bedeutend verlängert worden. Auf dem Kontinent, wo man sie gewöhnlich nicht so sehr wie in England anstrengt, dauern die Kammern gewöhnlich weit länger, als oben angegeben, nämlich 20 bis 30 Jahre; aber auch in England trifft man dies in manchen Fabriken an, wo die Kammern mit mehr Rücksicht auf Dauer als auf Ersparnis bei der ersten Anlage errichtet sind.

Ohne allen Zweifel dauert unter sonst gleichen Umständen eine Kammer um so länger, je weniger heiß sie geht; weniger infolge der Hitze selbst, als der Intensität der inwendig vor sich gehenden Reaktionen, die eben die Hitze hervorbringen; dann aber auch dadurch, daß in der Wärme alle chemischen Einflüsse auf die Kammer viel stärker einwirken. Es ist nur eine andere Ausdrucksweise für diese Tatsache, wenn wir sagen, daß eine Kammer um so kürzere Zeit dauert, je mehr Salpeter wir hineinschicken und je mehr Säure wir darin machen.

Bei im Freien befindlichen Kammern pflegt die Decke zuerst schadhaft zu werden (vergl. jedoch Davis, S. 395), dann die in die Bodensäure eintauchenden Ränder und die schmalen Seiten; der Boden bleibt bis zuletzt dicht, außer wenn Salpetersäure an ihn gekommen ist; letzteres kann bei fehlerhaftem Betriebe gerade auch in der letzten Kammer vorkommen, wo bei zu großer Verdünnung sich Salpetersäure neu bilden kann.

Wenn eine Kammer so viel Reparaturen und neue Flecke kostet, daß es nicht mehr lohnend erscheint, und namentlich wenn man trotz alledem das Entweichen von Gas daraus nicht mehr hindern kann, weil der Löcher und Risse zu viele sind, dann ist es eine sehr schlecht angebrachte Sparsamkeit, sie nicht sofort abzureißen, denn das Ausbringen an Säure wird darin ebenfalls sehr schlecht sein. Man stellt dann eine vorübergehende Verbindung zwischen den beiden sie auf beiden Seiten einschließenden Apparaten her, arbeitet zunächst alle in der Kammer befindliche Säure auf, soweit sie auslaufen will, schneidet ein Loch in ihre Seite und läßt durch mit Gummistiefeln versehene Leute den auf ihrem Boden befindlichen Schlamm auf eine Stelle zusammenschaufeln, wobei noch gewöhnlich eine ziemliche Menge von Säure aus ihm ablaufen wird. Darauf schafft man den Schlamm heraus; am einfachsten, wenn der Raum unterhalb der Kammer frei ist, indem man einen durch Lehmdämme abgegrenzten Raum herstellt, ein Loch in den Kammerboden schneidet und den Schlamm herunterkehrt. Geht dies nicht an, so muß man ihn in viel mühsamerer Weise seitlich aus der Kammer herausschaffen, wobei man ihn gewöhnlich erst mit Sägespänen verdickt, wohl auch mit Wasser etwas abwäscht und die resultierende verdünnte Säure irgendwie verwendet. Jedenfalls wird der Schlamm dann in einem Flammofen getrocknet, zuweilen mit Zusatz von etwas Kalkhydrat,

um das Entweichen von sauren Dämpfen zu verhindern. Gewöhnlich verbreitet die Operation trotzdem einen sehr unangenehmen Geruch, wohl von Arsen, Selen u. s. w. Der getrocknete Schlamm, dessen Hauptbestandteil Bleisulfat ist, wird entweder in einem kleinen Schachtofen mit Koks auf metallisches Blei verschmolzen, oder, was sich meist besser lohnen wird, an Bleihütten abgegeben.

Nach dem Herausschaffen des Bleischlammes wird das Kammerblei von dem Gerüst abgelöst und die ganzen, guten Stücke werden als Walzblei für spätere Verwendung zusammengerollt; das dazu nicht taugliche wird in einem eisernen Kessel geschmolzen und nach Abschäumen des Gekrätzes in die gewöhnlichen Formen gegossen und an die Bleiwalzwerke abgegeben. Bei Zusammenrechnung des erhaltenen Bleies, Gekrätzes und Bleisulfates wird man ungefähr neun Zehntel oder noch mehr des ursprünglichen Kammergewichtes wieder erhalten; der Rest ist mit der fabrizierten Säure in einer oder der anderen Gestalt fortgegangen.

Wenn das Kammergerüst sehr solide gebaut war, so verträgt es gewöhnlich, mit einigen Ausbesserungen und Auswechselungen schadhafter Balken, die Errichtung einer zweiten, manchmal sogar einer dritten Bleikammer. Natürlich wäre es auch hier sehr verwerflich, falls man irgend einen Zweifel hegt, ob das Gerüst auch lange genug dauern wird, wenn man Gefahr laufen wollte, eine Kammer vor ihrer Zeit, also ehe das Blei abgenutzt ist, nur der Abnutzung des Gerüstes wegen abreißen zu müssen.

Spezielle Beobachtungen über die Abnutzung von Kammern sind von Burgemeister gemacht worden (Chem. Ztg. 1889, S. 1633). Ein System von zwei Kammern war $23^3/_4$ Jahre in Arbeit gewesen, während welcher Zeit die größere Kammer 32 Monate mit Schwefel und 178 Monate mit Pyrit (zuerst westfälischem, dann Rio Tinto) gearbeitet und 75 Monate stillgestanden hatte. Die Bleidicke war anfangs 2,57 mm gewesen; am Schluß der Periode betrug sie durchschnittlich nur 1,88 mm, also 0,69 mm oder 26,8 Proz. Verlust. Der in die Säure eintauchende Teil der Seiten war am meisten abgenutzt; nächstdem die Stellen, wo das Blei doppelt lag oder wo es durch Holzwerk gegen Abkühlung geschützt war. Daher erscheint es am besten, die Fugen auswendig zusammenzulöten, weil in diesem Falle der innere Teil des Überstandes zuerst weggefressen wird, ohne die Lötnaht zu beschädigen; macht man die Naht inwendig, so ist der Überstand auswendig lose, und sowie der innere Teil weggefressen ist, muß die Kammer lecken. Der Kammerboden leidet am wenigsten. Eine kleine, zwischen dem Gloverturm und der großen Kammer stehende Kammer, welche heißer ging (von 65 bis 90°), hatte in 120 Betriebsmonaten schon 17,65 Proz. der Bleidicke verloren.

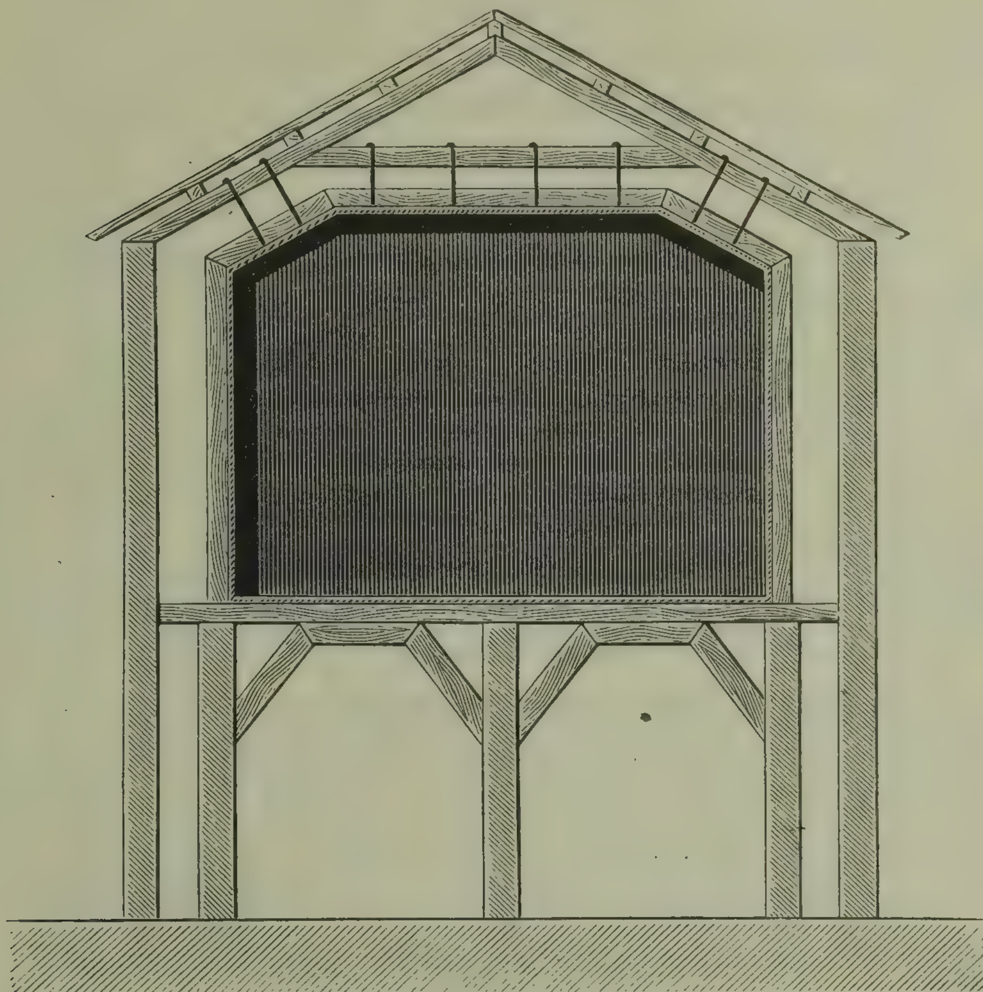
G. E. Davis (Privat-Mitt.) ließ nach siebenjährigem Intensivbetriebe eines Systems von drei Kammern (jede 6,1 × 5,5 × 36,5 m) die beiden ersten abbrechen. Sie waren aus siebenpfündigem Blei erbaut gewesen (S. 374); die Decken zeigten noch fünf bis sechs Pfund, der Boden zwei bis drei Pfund; die Seiten waren völlig abgenutzt und mußten schon während des Betriebes erneuert werden, während der Boden nur wenig und die Decke gar keine Repa-

raturen brauchte. In der ersten Kammer fand sich Bleisulfat im Betrage von 19 Tons metallischem Blei, in der zweiten im Betrage von 16 Tons Blei.

Form der Kammern.

Die **Form** der Kammern ist fast immer die eines langen Kanals von annähernd quadratischem Querschnitt. An einigen Orten hat man, um Blei zu sparen, die Kammern bis 18 m weit gemacht; aber dies ist durchaus nicht

Fig. 176.



zu empfehlen. Es verursacht Schwierigkeiten bei der Konstruktion des Kammergebälkes; was aber schlimmer ist, das Ausbringen an Säure in solch weiten Kammern ist nicht so gut wie bei der gewöhnlichen Weite von 6 bis 9 m. Man versteht dies auch leicht, da bei so großem Querschnitt die Gase sich nicht genügend mischen, und nicht genügende Berührungs- und Abkühlungsoberfläche vorhanden ist.

Um Blei zu sparen, sind die Kammern der chemischen Fabrik Rhenania in der in Fig. 176 dargestellten Weise erbaut, d. h. mit Abschneidung der oberen Kanten, so daß sie dem Dachwinkel folgen. Dies gestattet, die größte mögliche Kammerhöhe in einem Gebäude unterzubringen, und es wird auch behauptet, daß die „toten Winkel“ gewöhnlicher Kammern dadurch vermieden würden. Auch ist die Abnutzung hier geringer als bei scharfen Kanten (vergl. oben S. 392).

Die gewöhnliche Breite von Bleikammern ist selten unter 6 m oder über 9 m; ihre Höhe schwankt meist zwischen 5,3 und 7,5 m. Die Länge von

Hauptkammern ist selten unter 30 m, kann aber auf 60 oder 90 m steigen. Nebenkammern (tambours) sind weit kürzer.

H. A. Smith versuchte in einer 1873 erschienenen Schrift über die Chemie der Schwefelsäurefabrikation zu beweisen, daß der obere Teil der Schwefelsäurekammern gar keine Arbeit tue, und daß Kammern von 0,9, 1,8 oder höchstens 2,4 m Höhe die besten Ergebnisse liefern würden. Seine Versuche und Schlüsse sind in der 1. Aufl. d. W. I, S. 260 bis 263 als irrig nachgewiesen worden. Im Gegenteil werden wir annehmen müssen, daß gerade im oberen Teile, wo Luftkühlung herrscht, die Schwefelsäurebildung stärker als im Zentrum sein wird, was freilich für die Gestalt der Kammer auf denselben Schluß führen könnte, wie ihn Smith aus irrigen Prämissen zog. Ein zu Oker gemachter Versuch mit Smithschen Kammern hat keinen Erfolg gehabt.

Eine ganz eigentümliche Kammerform ist die von E. und T. Delplace beschriebene (Engl. Pat. Nr. 5058, 1890). Sie teilen die aus dem Gloverturme kommenden Gase von vornherein in zwei Ströme und lassen diese dann in eine ringförmige Kammer strömen, in welcher durch die fortwährende Zugänderung die Gase sich gut durchmischen. Heberartige Röhren auf beiden Seiten der Kammer sollen eine bessere Zirkulation und Mischung der Gase hervorbringen. Nach Angabe der Erfinder sollen sie pro Kubikmeter 6 kg Säure von 52° B. = 3,7 kg H_2SO_4 produzieren, was gar kein übermäßig großer Betrag selbst für gewöhnliche Kammern ist (s. u.), und um so weniger imponiert, als diese Kammern eine größere Grundfläche und teurere Nebenkonstruktionen als gewöhnliche Kammern beanspruchen. Einige wenige solcher Kammern sind in Frankreich und England gebaut worden. Nach dem 28. Jahresberichte der englischen Sodafabriksinspektion für 1891, S. 55 scheint die wirklich (in einer Fabrik in England) eingeführte Form dieses Apparates ziemlich verschieden von der im Patente beschriebenen zu sein und sich gewöhnlichen Kammern bedeutend mehr anzunähern. Die Kammern sind 10 m hoch und die erste derselben hat den Grundriß eines umgekehrten J, wobei die Gase aus dem Gloverturme in den kurzen Schenkel eintreten und aus dem langen Schenkel in eine gewöhnliche viereckige Kammer austreten. Eine Reihe von Mischungsröhren führt das Gas von der Mitte der Decke an den Boden der Seitenwände. Zur Zeit des Berichtes hatte der Apparat noch nicht lange genug im Betriebe gestanden, um über das Prinzip desselben ein endgültiges Urteil gewinnen zu können.

Nach der mir gegebenen Auskunft eines Fabrikanten wird in solchen Systemen in der Tat nicht mehr als in gewöhnlichen Kammersystemen von gleichem Kubikinhalt produziert.

Th. Meyers Tangentialkammern (D. R.-P. Nr. 101 376) haben kreisförmigen oder polygonalen Horizontalquerschnitt. Das Gaseintrittsrohr ist am oberen Teil der Seitenfläche in tangentialer Richtung eingeführt, wodurch die Gase eine Spiralbewegung nach der Mitte zu erhalten, von wo sie durch das Ausführungsrohr entfernt werden (in der Patentbeschreibung ist dieses Rohr in der Kammerdecke gezeigt, bei der wirklichen Ausführung aber am Boden angebracht). Die Gase müssen daher einen längeren, anfangs schnelleren,

dann langsameren Weg in der Kammer machen und werden viel besser als sonst gemischt. Weitere Einzelheiten gibt der Erfinder in Chem. Ztg. 1899, S. 296; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 656 und ebend. 1900, S. 739. Sein System ist an verschiedenen Orten wirklich ausgeführt worden, z. B. in der Norddeutschen Chemischen Fabrik Harburg und der Chemischen Düngerfabrik Rendsburg. Die Kammern sind dort 10 m im Durchmesser und 8 m hoch, drei derselben mit einem Glover- und Gay-Lussacturm. Der Zug ist sehr gut, das Ausbringen 92,5 bis 95,2 der Theorie (291 H_2SO_4 aus 100 verbranntem Schwefel); pro Kubikmeter Kammerraum 3,66 bis 3,87 kg H_2SO_4, mit Verbrauch von 1,34 bis 1,44 Salpetersäure 36° B. (= 1,0 bis 1,07 $NaNO_3$) auf 100 H_2SO_4, d. i. etwa 3 $NaNO_3$ auf 100 verbrauchten Schwefel. [Das ist eine ganz gute Produktion, steht aber nicht nur hinter dem französischen „Intensivbetrieb", sondern auch hinter demjenigen einiger deutscher Fabriken mit gewöhnlichen Kammersystemen zurück.]

Weiterhin (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 742) hat Meyer seine Kammern dadurch verbessert, daß er in der ersten, wärmsten Kammer eine Kühleinrichtung anbrachte, bestehend aus 43 Bleiröhren von 50 bis 65 mm Weite, die in Wasserschlüssen von der Kammerdecke um die Peripherie derselben 2,5 bis 3 m tief in die Kammer hineinhängen. Sie sind an beiden Enden geschlossen; oben treten in sie dünne Bleiröhren ein, die fast bis auf ihren Boden reichen und das Kühlwasser einleiten, wie man aus Fig. 177 (a. f. S.) sieht. Das Ganze gibt eine Kühlfläche von 28 qm, d. h. 7 Proz. der Kühlfläche der Seiten und der Decke der Kammern. Das Wasser, wovon $8\frac{1}{2}$ cbm täglich gebraucht wird, kommt mit einer Temperatur von 67° heraus. Die im Prozeß der Umwandlung von SO_2, O und H_2O in H_2SO_4 freiwerdende Wärme, soweit dies in der Kammer selbst vor sich geht, wird auf $2\frac{1}{2}$ Millionen W. E. pro 24 Stunden berechnet, wovon $\frac{1}{2}$ Mill. = 20 Proz. durch das Kühlwasser entfernt werden. Dies macht sich nicht an den Kammerthermometern kenntlich, da der Verlust an Wärme durch die durch den chemischen Prozeß freiwerdende ersetzt wird, sondern durch die vermehrte Produktion von Schwefelsäure, wie sie je nach den (später zu erwähnenden) Theorieen von Lunge und Sorel zu erwarten ist. Die Röhren dauern lange Zeit und lassen sich durch Ausheben aus den Wasserverschlüssen sofort erneuern. Das heiße Wasser läßt sich zum Kesselspeisen verwerten.

Ich habe in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 151 gezeigt, daß die durch Meyers System zu erreichenden Vorteile nach seiner eigenen Beschreibung nicht sehr bedeutend sind. Es ist sehr zweifelhaft, ob für gleiche Bleigewichte seine Tangentialkammern überhaupt mehr als gut geführte gewöhnliche Bleikammern produzieren.

In einem späteren Aufsatze (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1245) gibt Meyer zu, daß die Plattentürme (s. u.) die Aufgabe am besten lösen, die Nebelteilchen, welche in der Kammer schweben, zur gegenseitigen Wirkung zu bringen, und er empfiehlt daher solche Plattentürme mit seinen Tangentialkammern zu kombinieren.

Benker (1902) verwendet immer, schon wegen der Wasserzerstäubung,

ziemlich schmale Kammern, 5,5 bis 6 m breit, dagegen 8 bis 10 m hoch, wegen der nach der Abrahamschen Theorie (Kapitel 7) dann zu erwartenden besseren Gaszirkulation. Je höher die Kammern, desto kräftigere Wirbel werden entstehen, indem die Luftkühlung der Seitenwände mitwirkt, und die Mischung der Gase und Nebel wird um so inniger sein. Dies ist namentlich für den Intensivbetrieb (s. später) wichtig. Deshalb bringt Benker über den Kammern immer ein Doppeldach (Dachreiter) an und verkleidet den Gang um

Fig. 177.

die Kammern nur mit Latten von 6 cm in lichten Abständen von 4 bis 5 cm, was die Abkühlung befördert. Damit nun der sich abkühlende und längs den Wänden herabfallende Gasstrom, wenn er in der Mitte wieder heraufsteigt, sich gut mit den übrigen Gasen mischt, dürfen die Kammern nicht zu breit sein; sonst bleibt ein toter Raum, der keinen Intensivbetrieb gestattet. In diesem toten Raume, wo die Geschwindigkeit der Gase sehr gering ist, fällt der Nebel von Nitrosylschwefelsäure herab und entzieht sich der Einwirkung auf

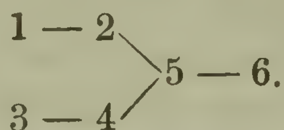
die gasigen Bestandteile, während bei aufsteigenden Gasströmen dieses Herabfallen verzögert wird. Auch bei Meyers Tangentialkammern (S. 396) wird dieser Übelstand nach seiner Meinung eintreten, obwohl Benker eine wirklich „tangentiale" Wirkung für ausgeschlossen hält; aber hierbei müssen sich Gase von zu verschiedener Konzentration im Zentrum der kreisförmigen Kammer mischen, was wieder den Intensivbetrieb ausschließt. Nach Benker würde man dem zwar durch Anwendung einer größeren Zahl von kleinen, runden Kammern abhelfen können, was aber viel zu große Baukosten und entsprechende laufende Kosten für Zinsen u. s. w. verursacht.

Kammersysteme.

Bisweilen wird der ganze Prozeß in einer Bleikammer durchgeführt. So spricht Scheurer-Kestner (Wurtz, Dict. de Chimie 3, 147) von einer einzigen Kammer von 4000 cbm Inhalt und gibt es als die Erfahrung mehrerer Fabriken, daß die Zerlegung des Systems in mehrere Kammern durchaus unnütz sei. Weit gewöhnlicher aber sind mehrere Kammern zu einem Systeme vereinigt, was schon darum einen Vorteil gewährt, weil dann bei Umbau einer Kammer nicht das ganze System still zu liegen braucht.

Darüber, wie man die einzelnen Kammern zu Systemen kombinieren solle, herrscht die größte Verschiedenheit der Ansichten. Unter den Hunderten von Schwefelsäurefabriken wird man nur sehr wenige finden, welche darin genau einer anderen gleichen, und in derselben Fabrik, wenn sie mehrere Systeme besitzt, finden sich oft ganz verschiedene Kombinationen unter denselben. Als Resultat kann man aber gleich von vornherein hinstellen: daß es fast ganz gleichgiltig ist, wie die Kammern kombiniert sind, wenn diese nur erstens richtig gebaut sind, also keine zu große Breite und Höhe haben, und wenn sie zweitens einen gewissen Kubikinhalt für eine gegebene Menge von Schwefel oder Pyrit, die zur Verbrennung kommen, besitzen. Innerhalb dieser Grenzen werden dann diejenigen Systeme am besten sein, welche am wenigsten Blei gebrauchen und am übersichtlichsten für den Betrieb angelegt sind. Ferner existiert jedenfalls eine Grenze für die Größe des ganzen Systems, aber gerade darüber, wo sie sei, herrscht große Meinungsverschiedenheit. In manchen der großen Fabriken kombiniert man neun bis elf Kammern von je 1000 cbm Inhalt, in anderen, ebenso großen, beschränkt man sich auf drei Kammern von je 1200 cbm Inhalt. Dieses letzte ist z. B. der Fall in der Tennantschen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne, wo eine ganze Anzahl von Systemen von je drei Kammern à 6 m Breite, 5,25 m Höhe (auf einer Seite 5,1, auf der anderen 5,4) und 37,5 m Länge vorhanden sind; für jedes System dienen 18 Kiesöfen mit je 355 kg täglicher Ladung. Bei Allhusens sind (in einem Teile der Fabrik) je drei Kammern, jede von beinahe 2000 cbm Inhalt, so kombiniert, daß zwei derselben mit ihrer eigenen Kiesofenreihe versehen sind (working chambers), aber gemeinschaftlich in eine dritte münden; zusammen hat man also 6000 cbm. Gewöhnlicher aber geht das Gas durch alle drei Kammern hintereinander. Ein sehr gewöhnliches System ist eines von vier Kammern hintereinander,

jede von 6×6×30 oder 40 m; oder von fünf Kammern gleicher Größe, von denen zwei mit ihren eigenen Kiesbrennern versehen sind und erst in je eine andere, und diese letzten zusammen in die fünfte münden; auch bei sechs Kammern arbeitet man noch bei Allhusens in dieser Art:



In Amerika habe ich einmal ein System von 12 gleichgroßen Kammern von nur 7,25 m Länge gefunden, die sehr gut arbeiteten; anderwärts drei Kammern von 18, 15 und 12 m Länge (mit eingeschalteten Plattentürmen).

In Frankreich werden gewöhnlich drei Kammern, seltener vier oder fünf, zu einem Systeme verbunden, dessen Gesamtinhalt selten über 6000 cbm steigt.

Hasenclever (Chem. Ind. 1899, S. 26) beschreibt ein System aus zwei sehr großen Hauptkammern und zwei kleinen Nachkammern, mit 7250 cbm Gesamtinhalt; er erwähnt auch als eine (nicht zu empfehlende!) Ausnahme ein System von 12000 ccm Inhalt. Die meisten Systeme der Rhenania haben jetzt (1902) obige Form von zwei gleich großen Hauptkammern und zwei Hinterkammern.

Eine der neuesten deutschen Fabriken hat Systeme von drei Kammern, alle 10 m breit und 7 m hoch; die Längen sind 41, 31 und 10 m. Die Produktion beträgt 2,8 kg H_2SO_4 pro Kubikzentimeter in 24 Stunden.

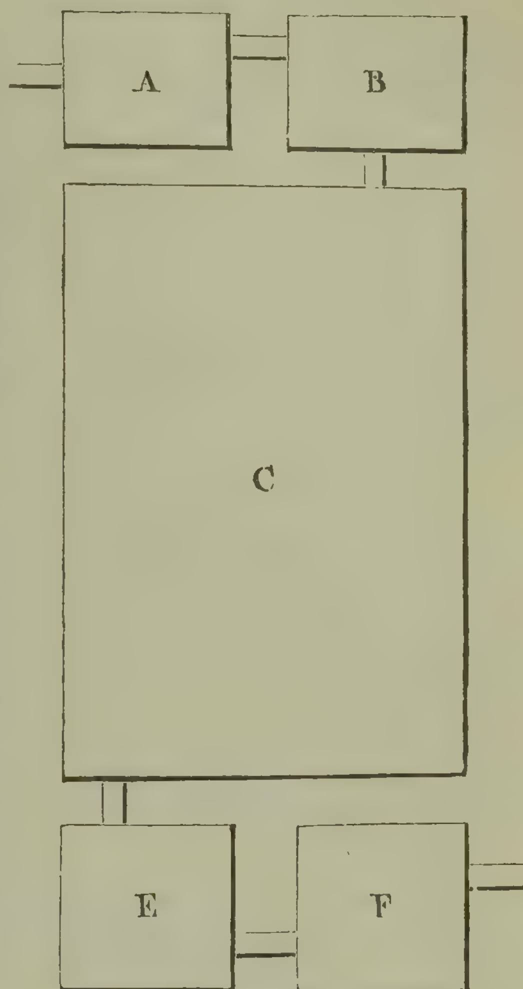
Nach Mon. Scient. 1900, p. 563 hat P. Benker seit einer Reihe von Jahren in Frankreich Systeme nach folgendem Plan gebaut. Außer dem Gloverturm ist noch eine trockene Filtrierkammer für Flugstaub und Arsenik vorhanden. Die Zahl der Kammern beträgt drei, der Gesamtinhalt nur 2000 bis 3000 cbm. In die letzte Kammer wird noch etwas Röstgas eingeführt; dann kommt eine kleine Zwischenkammer und zwei Gay-Lussactürme. Der Zug wird durch einen Ventilator erzeugt. Benker will pro Kubikmeter 6 bis 7 kg Säure von 52° B. = 3,7 bis 4,3 kg H_2SO_4 in 24 Stunden machen, mit Verbrauch von 0,8 bis 1,0 Salpetersäure 36° B. auf 100 Schwefelsäure 52° B. (= 3 bis 3,7 kg $NaNO_3$ auf 100 verbrannten Schwefel). Die Kammern werden mit Wasserstaub statt Dampf gespeist. Die Einführung von SO_2 (Röstgas) in die letzte Kammer geschieht nach D. R.-P. Nr. 88368 und 91260; vergl. später.

Nach direkten Mitteilungen von Benker (1902) baut er für gewöhnliche Fälle drei Kammern, für eine Tagesproduktion von 25 bis 30 Tons Kammersäure vier Kammern in ein System, stets von schmaler Form (S. 398), mit Speisung durch Wasserstaub und mechanischer Zugbeförderung (s. später).

Die in England übliche Anordnung, wobei alle Kammern gleich groß sind, ist neuerdings auch auf dem Kontinente gewöhnlicher geworden, selbstverständlich mit Ausnahme solcher Fälle, wo man etwa eine Kammer aus lokalen Rücksichten nicht so lang machen kann als die anderen. Das frühere französische Kammersystem, wie es auch in den deutschen Fabriken früher das übliche war und zum Teil noch jetzt ist, unterscheidet sich von dem obigen da-

durch, daß eine „große Kammer“ C (Fig. 178) vorhanden ist, welche am tiefsten von allen liegt, nebst einigen kleineren Kammern in höherem Niveau, teils als Vor-, teils als Nachkammern. Es soll z. B. die erste Vorkammer A (tambour) dazu dienen, die „Nitrose“ (s. u.) durch heißes Wasser von ihrer salpetrigen Säure zu befreien; die zweite B, um frische Salpetersäure einzuführen, der dritte und vierte Tambour E und F, diejenigen hinter der großen Kammer, sollten nur zur Vollendung der Reaktionen dienen.

Fig. 178.



In Südfrankreich findet man nach Favre (Monit. Scient. 1876, p. 272) fast immer eine große Kammer und zwei Nachkammern, gewöhnlich von einem Gesamtinhalt von 4000 cbm. Die Hauptkammer besitzt 45 × 8 m Grundfläche und 6 m Höhe bis 33,2 × 4,8 m Grundfläche auf 6,6 m Höhe; man findet die ersteren Dimensionen vorteilhafter, was mit den englischen Erfahrungen stimmt.

In Außig hatte 1880 die Hauptkammer jedes Systems 60 m Länge und 7,5 m Breite; dazu gehört eine kleine Vorkammer, teils zur Einführung der Salpetersäure, wenn diese nicht direkt durch den Gloverturm eingeführt wird, teils zur Aufsaugung der unreinsten, am meisten mit Flugstaub beladenen Säure; außerdem zwei kleine Nachkammern, deren letzte gar keinen Dampf empfängt; diese dienen wesentlich zur Abkühlung der Gase, ehe sie in den Gay-Lussacturm treten.

Manche Fabrikanten gehen von der Ansicht aus, daß alle Vorkammern verwerflich seien, weil die Kammerarbeit am besten vor sich gehe, wenn für die Reaktionen sofort ein großer Raum geboten werde; sie wenden also an erster Stelle eine große Hauptkammer und dann noch eine oder zwei Nachkammern an. In einer großen nordfranzösischen Fabrik werden z. B. zwei Drittel des gesamten Kammerraumes auf die erste, zwei Neuntel auf die zweite und ein Neuntel auf die letzte Kammer verwendet; ebenso in Ütikon.

In Oker (Mitteilung aus 1902) bestehen fünf Kammersysteme, deren bestes folgende Abmessungen hat:

Kammer	I	35 m	lang,	8,00 m	breit,	6,50 m	hoch	=	2860 cbm
„	II	30 „	„	8,00 „	„	6,50 „	„	=	1560 „
„	III	30,15 m	„	5,49 „	„	5,25 „	„	=	869 „
									5289 cbm

Die Kammern sind durch 1 m weite Röhren verbunden, die in zwei Drittel der Höhe einmünden und 1,2 m über dem Boden ausmünden. Hier sind die kleinen Vor- und Nachkammern absichtlich fortgelassen; bei den älteren Systemen finden sich noch kleine Hinterkammern.

Die verschiedenen Kammern eines Systems werden entweder so aufgestellt, daß die Säure beliebig aus einer in die andere laufen kann, also auf derselben Horizontalebene, oder, was für die meisten Fälle zweckmäßiger ist, so, daß jede später das Gas empfangende Kammer etwas höher zu stehen kommt, als die vorhergehende, damit man die Säure mit größerer Leichtigkeit den umgekehrten Weg machen lassen kann; dazu genügt bei vollkommen horizontal aufgestellten Kammern 0,025 bis 0,050 m Niveauunterschied; sicherer ist 0,075 m, um bei sehr verschiedenem Säureniveau in den Kammern doch Fall nach der ersten Kammer zu haben. In der ersten Kammer wird nämlich die Säure am stärksten und zugleich am freiesten von salpetriger Säure, und man zieht daher die zum Gebrauch, Verkauf oder Konzentration dienende Säure aus dieser ersten Kammer ab, sei es kontinuierlich oder in Absätzen. Der Ausfall in ihrer Säure wird zum Teil durch in ihr neu gebildete ersetzt, zum Teil aber durch die schwächere Säure, welche aus den anderen Kammern hineinfließt und sich dabei verstärkt. Natürlich fällt dies alles fort, wo es nur eine Kammer gibt; aber auch da wird die Säure am Eintrittsende der Gase am stärksten sein.

Die Größe der einzelnen Kammern wechselt in der Tat ganz außerordentlich. Ganz abgesehen von den „Tambours" und „Vorkammern" des französischen Systems, welche neuerdings mehr abkommen, findet man als eigentliche Hauptkammern solche von nicht mehr als 300 cbm, dagegen andere von 4000 cbm. So kleine Kammern wie die ersteren werden jetzt gar nicht mehr als Hauptkammern gebaut und man kann als den gewöhnlichen Inhalt einer Schwefelsäurekammer jetzt 800 bis 2000 cbm annehmen, und zwar eher nach der größeren als nach der kleinen Seite hin. Die kleinen Kammern kosten verhältnismäßig mehr; man glaubte früher, daß sie keine dementsprechenden Vorteile bieten, aber nach den neueren, unten zu entwickelnden Ansichten über die Bildung der Schwefelsäure in den Kammern wird man diese Ansicht ändern müssen.

Die Anbringung von kleinen Vor- und Nachkammern bedingt immer einen größeren Bleiverbrauch, und hat nur dann einen rechten Sinn, wenn diesen Kammern eine besondere Funktion zugeteilt wird. So war z. B. früher, ehe man Glovertürme anwendete, eine Vorkammer darum von Nutzen, weil sie zur Aufhaltung von Flugstaub diente, die Gase abkühlte und dadurch die große Kammer schonte. Auch war es damals gut, die freie Salpetersäure, sowie die Nitrose in eine solche Vorkammer einzuführen, weil bei der Denitrierung durch Dampf u. s. w. schnellere Abnutzung und zufällige Beschädigungen vorkamen. Heute, wo man regelmäßig mit Gloverturm arbeitet, braucht man keine Vorkammer, außer da, wo es ganz besonders auf vollständige Abhaltung von Flugstaub ankommt. Eine Nachkammer ist dagegen zum Trocknen und Abkühlen des Gases, ehe es in den Gay-Lussacturm geht, sehr nützlich, wenn das Leitungsrohr nicht lang genug ist, um diese Funktionen auszuüben.

Den größeren Bleiverbrauch bei kleinen Kammern kann man sich am besten an einem konkreten Beispiele klar machen. Eine Kammer von 30 m Länge, 6 m Breite und 6 m Höhe hat 1080 cbm Inhalt und 768 qm Oberfläche. Ein Tambour von 5 m Länge, 3 m Breite und 3 m Höhe dagegen hat 45 cbm

Inhalt und 78 qm Oberfläche; es werden also auf eine Kammer der ersten Art gerade 24 Tambours der zweiten Art dem Inhalte nach gehen, während ihre Oberflächen im Verhältnisse von 9,9 : 1 stehen, so daß im Verhältnis zum Inhalte der Tambour $2^1/_2$ mal so viel Oberfläche hat als die große Kammer.

Obwohl aber zweifelsohne ein bestimmter Kammerkubus billiger durch wenige große, als durch mehrere kleine Kammern erhalten wird, so kann man doch in dieser Richtung leicht zu weit gehen. Wir haben oben gesehen, daß bei Kammern mit übermäßig großem Querschnitt die Gase nicht gehörig gemischt werden; aber dasselbe gilt auch noch mit Bezug auf die Teilung des Kammerraumes in der Längsrichtung, da jedesmal, wenn die Gase sich in einem verhältnismäßig engen Leitungsrohr zusammenpressen müssen, um von einer Kammer zur anderen zu gelangen, dies zu einer besseren Mischung führen muß, als wenn die Gase sich durch dieselbe Länge in einer ungeteilten Kammer fortbewegen. Schon aus diesem Grunde erscheint es richtig, den Kammerraum in mehrere Einzelkammern zu zerlegen; wir werden aber weiterhin einen anderen gewichtigen Grund hierfür finden, nämlich den, daß die für die Reaktion des Kammerprozesses nötige Abkühlung durch die Berührung der Gase mit den Endwänden der Kammern befördert wird.

In England nimmt man es als praktische Regel an, daß für jeden Kubikfuß Kammerraum etwa 0,2 Quadratfuß Gesamtoberfläche (Decke, Boden, Seitenwände) vorhanden sein sollen. Eine Kammer von $20 \times 25 \times 100$ Fuß würde 50 000 Kubikfuß enthalten und eine Oberfläche von 10 000 Quadratfuß haben, also gerade obiges Verhältnis. Dort werden Kammersysteme selten über 200 000 Kubikfuß (= 5663 cbm) gemacht; lieber baut man zwei oder mehr Systeme.

Wenn wir oben und sonst von „Kammergasen" sprechen, so schließen wir darunter nicht nur die Dämpfe von Wasser, salpetriger Säure u. s. w., sondern auch die Nebel von Wasser, flüssiger Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure ein, die in der Kammeratmosphäre schweben.

Auf Grund der von mir (teilweise zusammen mit Näf) festgestellten experimentellen und theoretischen Tatsachen schlägt Schertel (Chem. Ind. 1889, S. 80) direkt vor, die Zahl der Kammern zu vervielfältigen, indem man sie kürzer macht. Bode (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 11) schlägt nach demselben Prinzip Kammern von der halben gewöhnlichen Länge, aber der doppelten gewöhnlichen Breite (von 13 m) vor, was aber kaum überwindbare praktische Schwierigkeiten hat. Schertel beschreibt auch (Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. im Königr. Sachsen 1890, S. 148; im Auszuge Chem. Ind. 1891, S. 249) Versuche, welche in Freiberg mit einer Teilung der Kammern gemacht wurden, und wobei sich eine entschiedene Mehrproduktion herausstellte, allerdings mit etwas Mehrverbrauch an Salpeter. Dieser Versuch war aber sehr unvollkommen; man teilte nur eine der Kammern durch zwei innere Trennungswände in drei Abteilungen, wobei die bei einer vollständigen Trennung in drei isolierte Kammern vermehrte Abkühlungswirkung nicht auftreten konnte, und die erforderliche Verdünnung zur Vermeidung des Überganges von N_2O_3 in die Bodensäure nicht gegeben war. Auch die Haltbarkeit solcher inneren Wände

wird sicher keine große sein (vergl. S. 416). Noch entschiedener war die Mehrproduktion bei den von Retter (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4) beschriebenen Versuchen, wo nach Teilung eines Einkammersystems in zwei Kammern eine Mehrproduktion von 40 Proz. Säure für denselben Kubikraum erzielt wurde. Dies ist eine deutliche Bestätigung meiner Ansichten, wie sie weiter unten entwickelt sind.

Wenn, wie gewöhnlich, das Kammersystem aus mehreren Kammern besteht, so fragt es sich, wie man dieselben miteinander verbinden soll. Eines ist dabei sicher, nämlich daß die Verbindungsröhren an den Schmalseiten (Endwände) einmünden müssen, damit die Gase durch die ganze Länge der Kammern hindurchstreichen und keine toten Winkel übrig bleiben. Aber es fragt sich weiter, in welchem Teile des Kammerquerschnitts die Verbindungsröhren aus- und eintreten sollen. Man stimmt allgemein darin überein, daß das Gas in die erste Kammer oben eintreten muß. Manche fahren in der Weise fort, daß sie am entgegengesetzten Ende der Kammer das Gas unten herausführen und es in die nächste Kammer wieder oben einführen. Andere behaupten ebenso entschieden, daß dies falsch ist, daß das Gasrohr vielmehr aus der Kammer oben austreten und in die nächste unten eintreten müsse. Wieder andere behaupten, daß es gar nicht darauf ankomme, wo das Gas ein- und austritt, und daß es daher am einfachsten sei, gerade Verbindungsröhren etwa in der Mitte der Endwände anzubringen. Die letzterwähnte Ansicht wird durch die Praxis einiger der größten und bestgeleiteten Fabriken gestützt und sie stimmt sehr gut zu den Untersuchungen von Lunge und Näf, welche fanden, daß die Zusammensetzung der Gase unten und oben in der Kammer in einem bestimmten Querschnitt nicht erheblich differiert, so daß es gleichgiltig sein muß, an welcher Stelle die Verbindungsröhren angebracht werden.

Man findet auch manchmal mehrere kleine Verbindungsröhren statt einer großen. Dies scheint sehr richtig und ist eine teilweise Verwirklichung der weiter unten genauer erklärten Vorschläge zur Verbesserung des Kammerganges; es wird erstens zu einer noch besseren Durchmischung der Gase und Nebel dienen, und wird ferner eine größere Kühl- und Anpralloberfläche als ein einfaches Rohr bieten. Auch werden sich dabei „tote Ecken“ in der Kammer am leichtesten vermeiden lassen. Auch in den Fabriken der Aachener Rhenania hat man gefunden, daß wenig darauf ankommt, wo die Gase in der Kammer ein- und austreten, und daß es im allgemeinen besser ist, statt einer großen Verbindungsleitung deren mehrere kleine anzulegen.

Winsloe & Hart (Engl. Pat. Nr. 20142, 1901) bringen in dem Verbindungskanal zwischen je zwei Kammern oder zwischen Kammern und Türmen oben und unten offene Röhren für Luftkühlung an.

Die Kammerverbindungen bestehen entweder aus runden Röhren oder aus eckigen Kanälen von Blei. Die Röhren sind den eckigen Kanälen vorzuziehen, weil sie ohne ein Gerüst angelegt werden können und sich besser halten. Sie müssen dann aber von starkem Blei angefertigt sein, mindestens 4 mm, besser 5 mm dick, und hier und da mit eisernen Reifen umgeben sein, zwischen denen und

den Röhren sich hölzerne Dauben befinden, um die Form der Röhren recht gut zu erhalten. Bei einer Bleistärke von 6 mm können diese fortfallen. Die Fig. 179 wird dies deutlicher machen. Die eisernen Reifen können sehr gut zum Aufhängen der Röhren an Balken und dergl. dienen (Fig. 180). Die Weite des Rohres, welches die Gase in die erste Kammer einführt, sei es

Fig. 179.

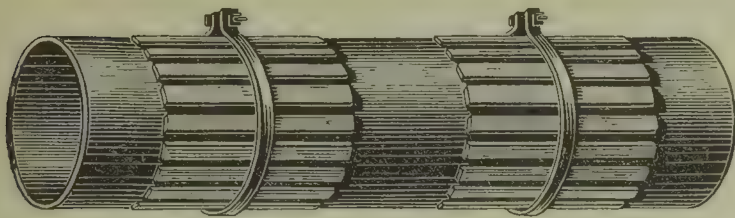


Fig. 180.



aus dem Gloverturm oder direkt aus den Kiesbrennern, richtet sich natürlich nach der Menge der zu bewältigenden Gase. Bei einer Ladung von bis sieben Tonnen Pyrit täglich genügt 0,60 m Durchmesser; darüber, bis neun Tonnen, braucht man 0,75 m; darüber 0,9 m; mehr als zehn Tonnen Pyrit täglich wird man kaum für ein einziges System verbrennen. Da sich das Volumen der Gase bei ihrem Fortschreiten verringert, so kann man die Verbindungsröhren zwischen den folgenden Kammern allmählich etwas enger machen, tut aber immer gut, damit nicht zu geizen, da es gar keinen Schaden tut, wenn die Röhren etwas weiter als nötig sind, dagegen sehr viel schadet, wenn sie zu eng sind.

Kubikinhalt der Kammern.

Der gesamte Kubikinhalt eines Kammersystems muß in einem gewissen Verhältnisse zu der in ihm zu produzierenden Menge Schwefelsäure stehen; jedoch ist dieser Gegenstand nicht so einfach, wie er gewöhnlich behandelt wird, sondern hängt von verschiedenen, ihn modifizierenden Umständen ab. Allgemein nimmt man, und jedenfalls mit Recht, an, daß man bei der Verbrennung von Schwefelkies einen größeren Kammerraum brauche als bei Schwefel; die Gründe davon sind oben S. 354 entwickelt worden, wo wir auf das Verhältnis 1 : 1,314 gekommen sind. Aber welches das absolute Maß, sei es für Schwefel, sei es für Schwefelkies oder Blende, ist, darüber gehen die Ansichten weit auseinander. Jedenfalls muß man nicht, wie dies gewöhnlich geschieht, nur die Kammern selbst in Rechnung ziehen; die Verbindungsröhren, wenn sie sehr lang sind, vor allem aber der Glover- und der Gay-Lussacturm ersparen ebenfalls Kammerraum, und zwar in viel größerem Verhältnisse, als ihrem Kubikinhalte entspricht.

Ferner ist auch die Menge des verbrauchten Salpeters sehr wesentlich; innerhalb gewisser Grenzen kann man annehmen, daß bei gesteigertem Salpeteraufwand ein geringerer Kammerraum ausreicht.

Zum Teil daraus mögen sich die weit auseinander gehenden Ansichten über diesen Gegenstand erklären, aber nicht ganz; dann man fand z. B. am Tynefluß Fabriken, welche bei sonst gleichbleibender allgemeiner Konstruktion der Apparate und aus gleichem Schwefelkies, sowie bei nahezu gleichem Aufwand von Salpeter dasselbe Ausbringen erzielten, wie ihre Nachbaren mit einem um die Hälfte größeren proportionalen Kammerraume. Der Vergleichbarkeit wegen seien im folgenden alle Angaben auf denjenigen Kammerraum in Kubikmetern reduziert, welcher für die tägliche Verbrennung von einem Kilogramm Schwefel erfordert wird, wobei im Schwefelkies, außer wo es ausdrücklich anders angeführt ist, nicht der wirklich verbrannte, sondern der in der Beschickung enthaltene Schwefel berechnet ist.

Nach Schwarzenberg (Technologie u. s. w. S. 396) stellte sich bei einem, allerdings sehr kleinen Kammersysteme (von nur 974 cbm Rauminhalt) und bei Verbrennung von Rohschwefel das passendste Verhältnis = 2 cbm Kammerraum für 1 kg Schwefel heraus, bei Verbrauch von mindestens 6 Proz. Natronsalpeter (ohne Gay-Lussacturm). Man solle aber bis 1,79 cbm herabgehen können, und in größeren Fabriken noch viel mehr, z. B. bei einem Kammersystem von 2225 cbm auf 1,43 cbm, bei 1500 cbm auf 1,54 cbm, in verschiedenen französischen Fabriken auf 1,50 bis 1,00 cbm, aber im letzteren Falle mit größerem Aufwand an Salpeter oder Verlust an Schwefelsäure, so daß dies nicht maßgebend sein könnte. Knapp gibt (außer obigen Angaben) auf S. 337 seines Lehrbuchs der chem. Technologie **1**, Tl. 2 auch noch (ohne Quellenangabe) 1,08 bis 1,44 cbm an. Abweichend von diesen Angaben bei Schwarzenberg und Knapp ist eine anscheinend authentische Nachricht in dem Rapport du Jury International (1867) **7**, 18, wonach Fournet in Bordeaux mit einem Kammersysteme von nur 400 cbm täglich 500 kg Schwefel verbrannte, allerdings mit Hilfe von mehreren mit Koks gefüllten Röhren, um die Gase besser zu mischen; dabei will er sogar ein Ausbringen von 300 Monohydrat auf Schwefel bekommen haben.

Für Pyritschwefel ist nach Schwarzenberg (a. a. O. S. 431) das theoretische Verhältnis, wenn man für Rohschwefel 2 cbm Kammerraum annimmt, $2 \times 1{,}314 = 2{,}628$ cbm, ohne Berechnung des in den Abbränden zurückbleibenden; oder bei Annahme von 1,79 cbm Kammerraum für Rohschwefel wie in größeren Fabriken, 2,352 cbm. Dies scheint aber sehr hoch, selbst wenn man von der kleineren Zahl für den im Abbrand bleibenden Schwefel abrechnet, wodurch man auf 2,156 cbm noch $^1/_{12}$ kommt. Nach Bode (Anmerkung in seiner Übersetzung von Smiths Chemie der Schwefelsäurefabrikation) soll ein in Deutschland für Kiesbetrieb öfter angenommener Satz der sein, daß auf 50 kg Schwefelsäure von 66° B. (84° D.), welche in 24 Stunden zu produzieren sind, 31 cbm Kammerraum bewilligt werden, mit Verbrauch von 1,125 kg Salpetersäure von 36° B. (33° D.) auf 50 kg Schwefelsäure von 66° B. 50 kg Schwefelsäure von 66° der gewöhnlichen Baumé-Aräometer sind höchstens

47 kg Monohydrat, und bei einer gut zu nennenden Ausbeute von 280 Tln. desselben auf 100 Tle. des in dem verwendeten Schwefelkies enthaltenen Schwefels entspricht obige Menge 16,8 kg Schwefel, d. h. auf 1 kg Schwefel kommt 1,85 cbm Kammerraum, also schon viel weniger als nach Schwarzenbergs niedrigster Berechnung, aber immer noch viel mehr als wirklich nötig. Der Salpeterverbrauch, umgerechnet auf die Prozente von 95 prozentigem Natronsalpeter per 100 beschicktem Schwefel, kommt in obiger Angabe von Bode auf 4,75 Proz., eine bei Anwendung des Gay-Lussacturms damals ziemlich normale Menge, welche freilich heute viel zu hoch erscheint.

Von englischen Fabriken sind dem Verfasser aus früherer Zeit folgende Kammerräume bekannt: auf jedes Pfund (453,6 g) in 24 Stunden beschickten Schwefels (in Form von Schwefelkies)

	I.	II.	III.	IV.	V.
	28	25	20	18	16 Kubikfuß
oder per Kilogramm:	1,747	1,560	1,247	1,123	0,998 cbm.

Von diesen Räumen wurden I. und II. selbst von den in den betreffenden Fabriken angestellten Chemikern für unnötig groß gehalten (derselbe Kammerraum fand sich auch in einer 1864 mit 30 prozentigem irländischen Kies arbeitenden Fabrik, wo er wohl nicht zu groß war), III. wurde in der Tennantschen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne und sonst in vielen guten Fabriken angewendet, IV. und V. fanden sich in Fabriken, welche ebenso gutes Ausbringen an Schwefelsäure, und keinen höheren Salpeterverbrauch (3 bis 4 Proz. vom Schwefel) hatten. Nach diesen englischen, auf sehr viele Systeme gestützten Erfahrungen darf man wohl annehmen, daß bei Anwendung von Glover- und Gay-Lussacturm ein Kammerraum von 1,2 cbm pro Kilogramm beschickten Schwefels in Pyrit vollkommen ausreicht, und daß man ohne Schaden auf 1,1, allenfalls sogar auf 1,0 cbm herabgehen kann; letzteres ist aber als das Minimum zu betrachten, welches man unter gewöhnlichen Umständen nicht ungestraft unterschreiten kann. Diese Ansicht des Verfassers stimmt mit einer Angabe von Wright (Chem. News **16**, 94), welcher 1,000 bis 1,200 cbm pro Kilo Schwefel anführt. Um alle Bedingungen klar zu stellen, will ich erwähnen, daß in sämtlichen englischen Fabriken, von denen obige Zahlen hergenommen sind, der Querschnitt der Kammern 6 bis $6^1/_2$ m Breite und 5 bis 6 m Höhe betrug; die Länge der einzelnen wechselte von 30 bis $52^1/_2$ m, der Kubikinhalt der ganzen Systeme von 4000 bis 6000 cbm; Glover- und Gay-Lussactürme waren in allen vorhanden; das Ausbringen an Schwefelsäuremonohydrat betrug 270 bis 288 Tle. auf 100 beschickten (gekauften) Schwefels, der Salpeterverbrauch $3^1/_2$ bis 4 Tle. auf denselben; der Kies war 46- bis 49 prozentiger spanischer oder norwegischer.

Aus den amtlichen Berichten der englischen Alkaliinspektoren kann man ersehen, daß der in England angewendete Kammerraum in ganz außerordentlicher Weise schwankt, und zwar nicht nur darum, weil die sehr kleinen Fabriken meist einen übermäßig großen Kammerraum haben. Ebenso ersieht man daraus, wie irrig die gewöhnliche Ansicht ist, wonach bei Schwefel

weniger Kammerraum als bei Pyrit angewendet wird. Ich gebe nur einige wenige (auf metrisches System umgerechnete) Zahlen wieder, indem ich aus den dort einzeln aufgezählten Fabriken Durchschnitte ziehe und dabei alle auslasse, welche gleichzeitig Schwefel und Kies, oder „coal-brasses“, Gasschwefel u. s. w. verbrennen.

Im 20. Bericht, S. 48 und 49 finden wir den Durchschnitt von 18 mit Pyrit arbeitenden Fabriken gleich 1,44 cbm Kammerraum für je 1 kg in 24 Stunden verbrannten Schwefel (Minimum 0,97, Maximum 2,4 cbm); den Durchschnitt von 10 mit Schwefel arbeitenden Fabriken gleich 1,86 cbm (Minimum 1,36, Maximum 2,8 cbm). Im 21. Bericht, S. 20 und 21: 21 Fabriken mit Pyrit, Durchschnitt 1,7 (1,0 bis 2,5); 15 Fabriken mit Schwefel, Durchschnitt 1,64 (1,3 bis 3,0). Auf S. 64 und 65: 22 Fabriken mit Pyrit, Durchschnitt 1,83 (1,08 bis 2,7); 18 Fabriken mit Schwefel, Durchschnitt 1,96 (1,2 bis 2,9). Da jedoch die meisten Fabriken zu klein sind, um eine richtige Idee von der Sachlage zu geben, so wollen wir aus dem 21. Bericht, S. 81 die 15 mittlere und große Fabriken aus dem Distrikt von Widnes betreffenden Zahlen, alle auf Schwefelkies bezüglich, welche auch sonst viel Interesse bieten, im einzelnen mitteilen, nach Umrechnung auf Metermaß und Gewicht.

Pyritverbrauch pro Woche Tons	Kammerraum pro Kilogramm Schwefel in 24 Stunden cbm	Natronsalpeterverbrauch auf 100 Tle. verbrannten Schwefels	Kubikinhalt der Gay-Lussactürme auf je 1 Tonne wöchentlich verbrauchten Pyrits cbm	Gesamtsäuregehalt der Austrittsgase in Grammen pro Kubikmeter
175	—	—	—	—
52	1,3	3,50	—	—
350	1,12	5,00	1,88	2,00
210	1,11	4,70	0,53	4,83
125	1,75	4,00	1,03	1,50
98	1,11	4,20	0,90	6,62
240	1,3	4,25	0,70	3,94
250	1,77	3,75	0,45	5,38
150	1,3	—	1,08	1,82
60	1,4	—	0,80	8,95
260	1,38	3,30	0,96	3,68
117	1,3	4,00	1,50	3,00
183	1,25	—	0,60	6,76
70	1,09	—	2,27	1,61
250	1,20	5,00	0,60	4,37
2590	1,30	4,17	1,24	4,19

Summe bezw. Durchschnitt

In Südfrankreich waren nach Favre (Monit. Scient. 1876, p. 271) die Verhältnisse folgende: 180 cbm Kammerraum für 1 qm Rostfläche der Kiesöfen, oder, da man täglich 270 kg 40 prozentigen Schwefelkies pro Quadratmeter Rostfläche brennt, 150 kg Pyrit für 100 cbm Kammerraum. Dies entspricht 1,66 cbm für jedes täglich chargierte Kilogramm Schwefel im Pyrit. Die Kammersysteme bestehen dort meist aus drei Kammern und haben im ganzen 4000 cbm Kapazität.

In einer großen nordfranzösischen Fabrik fand ich im Jahre 1878 0,5, in einer anderen 0,44 bis 0,54 cbm Kammerraum auf 1 kg Pyrit (0,5 auf 1 kg Pyrit gleich 1,09 auf 1 kg Schwefel). Diese Angaben beziehen sich auf den Winter, im Sommer brauchte man $^1/_4$ bis $^1/_3$ mehr Raum. Neuerdings ist aber in Frankreich mehrfach eine andere Arbeitsweise als „Intensivbetrieb“ aufgekommen, wobei man in den Kammern eine weit größere Menge Salpeter als früher zirkulieren läßt, den man durch entsprechend große Gay-Lussac- und Glovertürme wiedergewinnt, und hierdurch auf fast die doppelte Produktion für denselben Kammerraum kommt, so daß man wenigstens im Winter ein Maximum von Ausbringen und ein Minimum von Salpeterverbrauch mit nur 0,7 cbm Kammerraum pro Kilogramm verbrannten Schwefels erreicht. Wir werden späterhin noch oft auf diese „Intensivproduktion“ zu sprechen kommen, welche im Jahre 1890 wohl nur auf Frankreich beschränkt war.

In der Rhenania betrachtet man (nach Auskunft von 1902) bei Anwendung von Zinkblende-Röstgasen als Normalproduktion 2,5 cbm 60^0 Säure auf 1 cbm in 24 Stunden, wobei im Jahresdurchschnitt 0,5 bis 1 kg Salpeter pro 100 kg 60^0 Säure verbraucht werden.

Für 1900 gibt Pierron (Monit. scient. 1900, p. 367) als die französische Minimalproduktion 2,34 kg H_2SO_4 = 0,78 kg S pro Kubikmeter in 24 Stunden an, aber in den Kuhlmannschen Fabriken ist die Normalproduktion 2,9 kg H_2SO_4 und Benker will 3,6 bis 4,2 kg H_2SO_4 mit gewöhnlichen Kammern garantieren. Diese Produktion kann man durch künstliche Zugbeförderung, „Tangentialkammern“ (S. 396?), Plattentürme (s. u.) und auf anderen Wegen, die an ihrem Orte angegeben sind, vergrößern.

Für Deutschland kann man nach Niedenführ 1902 den gewöhnlichen Kammerraum = 1,2 cbm pro Kilogramm S annehmen, d. h. das, was in Frankreich als Maximalraum (oder Mindestproduktion) angesehen wird. Demnach gibt man gewöhnlich in Deutschland erheblich mehr Raum als im Durchschnitt in Frankreich auch ohne „Intensivproduktion“ gebraucht wird. Aber auch in Deutschland produzieren einige gut geleitete Fabriken ganz erheblich mehr, nämlich 3,5 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter, d. i. etwa 0,85 cbm Kammerraum pro Kilogramm S in 24 Stunden.

Von Herrn G. E. Davis habe ich 1902 folgende (unpublizierte) Mitteilungen über die von ihm bei mehrjährigem Betriebe eines englischen Systems von drei Kammern (jede $120 \times 20 \times 18$ Fuß) mit einem Glover ($8^1/_2 \times 8^1/_2 \times 22$ Fuß) und einem Gay-Lussac ($12 \times 12 \times 60$ Fuß) erhalten.

Sie beziehen sich immer auf die Arbeit von je 30 Tagen unter ganz verschiedenen Verhältnissen. Die Umrechnung auf metrisches Maß und Gewicht habe ich vorgenommen.

A. Ohne Türme. 135 Tons Pyrit = 1,56 cbm Kammerraum pro Kilogramm S in 24 Stunden; Salpeterverbrauch 35,5 kg $NaNO_3$ pro Ton Pyrit, also ebenso viel im ganzen in die Kammern geschickt.

B. Mit Türmen (wie alle folgenden). 180 Tons Pyrit = 1,19 cbm Raum pro Kilogramm S; Verbrauch an frischem Salpeter pro Ton Pyrit 16 kg; 44,45 kg $NaNO_3$ pro Ton Pyrit im ganzen in die Kammern geschickt (einschl. Nitrose).

C. 240 Tons Pyrit = 0,90 cbm Raum pro Kilogramm S in 24 Stunden; Salpeterverbrauch 18 kg pro Ton Pyrit; im ganzen 61,24 kg $NaNO_3$ einschl. Nitrose.

D. 302 Tons Pyrit = 0,72 cbm pro Kilogramm S in 24 Stunden; Salpeterverbrauch = 22,3 kg pro Ton Pyrit; im ganzen 69,0 kg $NaNO_3$ einschl. Nitrose.

E. 380 Tons Pyrit = 0,506 cbm pro Kilogramm S in 24 Stunden; Salpeterverbrauch = 26,7 kg pro Ton Pyrit; im ganzen 79,2 kg $NaNO_3$ einschl. Nitrose.

In der bei E. erwähnten angestrengten Weise (Intensivproduktion höchsten Grades) arbeiteten die Kammern ein ganzes Jahr, wobei der Sauerstoff im Röstgase aus Stückkiesbrennern 10 Proz., aus Staubkiesbrennern 12 Proz. im Durchschnitt betrug, der Säuregehalt im Eintrittsgas in den Gay-Lussac 6,5 Grains H_2SO_4, im Austrittsgas 1,4 Grains pro Kubikfuß. Die Ausbringen differieren nicht stark in allen Fällen, nämlich nur von 2010 kg Säure vom spez. Gew. 1,615 im Falle A. bis 1990 kg derselben Säure im Falle E. pro 1000 kg des Schwefelkieses. Der höhere Salpeterverbrauch bei Verminderung des Kammerraums markiert sich sehr stark, was aber an sich um so weniger beweisend ist, als auch im Falle des größeren, gewiß mehr als ausreichenden Kammerraumes (B.) der Salpeterverbrauch nach heutigen Begriffen zu hoch war, nämlich 3,5 Proz. vom verbrannten Schwefel.

Davis faßt die Ansicht der konservativen Säurefabrikanten, die in England noch immer die Vorherrschaft haben, und mit der er selbst teilweise sympathisiert, wie folgt zusammen: Bei dem alten Stil von 25 Kubikfuß Kammer pro Pfund Schwefel (1,56 cbm pro kg) geht der Prozeß fast ohne Aufsicht gut. Verringert man den Raum auf 15 Kubikfuß (0,94 cbm pro kg), dann muß man schon einen tüchtigen Meister und einen Chemiker [etwas dort gar nicht Selbstverständliches!] haben. Geht man gar auf 8 Kubikfuß (0,5 cbm) herunter, so wissen Meister und Chemiker weder bei Tag noch bei Nacht, was Ruhe ist. [Das glaube ich selbst!]

Für arme Erze und Hüttenprodukte braucht man viel größere Kammerräume, wie man aus den mir über Oker 1902 freundlichst zu Gebote gestellten Angaben ersieht. Die dabei erwähnten Arten von Materialien sind S. 68 beschrieben.

Kammersystem Nr.	Art des Materials	Produktion an 50° B. Säure in kg pro cbm Kammerraum	Dasselbe berechnet auf H_2SO_4
I.	Gemischte Erze	2,88	1,80
II.	Kupfererz, gemischtes Erz und Spurstein	3,19	1,99
III.	Kupfererz und gemischtes Erz . .	3,30	2,06
IV.	Dasselbe	3,33	2,08
V.	Hauptsächlich Kupferstein und Bleistein, mit wenig Kupfer und Bleierz	2,84	1,77

Der durchschnittliche Verbrauch an Chilisalpeter ist 10 kg pro Ton Säure 50° B. = 1,6 Proz. der Schwefelsäure H_2SO_4, oder 4,5 Proz. des verbrannten Schwefels; angesichts der geringhaltigen Erze ist dies nicht zu hoch.

Allgemeine Übereinstimmung herrscht darüber, daß bei armen Erzen mehr Kammerraum als bei reichen für die gleiche Produktion an Säure gebraucht wird, sowie darüber, daß bei Verringerung des Kammerraums unter eine gewisse Grenze mehr Salpeter gebraucht wird; vergl. z. B. S. 408 u. 410. Clement (Fischers Jahresber. 1899, S. 370) will auf Grund seiner Erfahrungen in einer kleinen dänischen Fabrik das bestimmte Verhältnis aufstellen, daß der Verbrauch an Salpetersäure zunehme wie das Quadrat der Ausnutzung des Kammerraumes, doch reichen seine Daten nicht zur Aufstellung einer so bestimmten Behauptung hin.

Ferner kommt es sehr darauf an, mit welcher Temperatur die Gase in die Kammern gehen. Je besser sie abgekühlt sind, um so weniger Volumen nehmen sie für ein gleiches Gewicht ein, und um so weniger Kammerraum wird gebraucht werden. Schon aus diesem Grunde nimmt man mit Recht an, daß man bei Vorhandensein eines Gloverturmes, welcher die Gase sehr gut abkühlt, auf den gleichen Kammerraum mehr Kies brennen könne. Auch bemerkt man allgemein, daß man im Winter für den gleichen Kammerraum entweder erheblich mehr Kies verbrennen kann, als im Sommer, oder daß man bei gleicher Produktion mit weniger Salpeter auskommt; doch gibt es dafür noch andere Gründe.

Da das Verhältnis des Kammerraumes zu der Produktion in verschiedenen Quellen in verschiedener Weise bezeichnet wird, so seien hier einige allgemeine Regeln zur Umwandlung der einzelnen Ausdrucksweisen ineinander gegeben. Um die für Kubikmeter pro Kilogramm verbrannten Schwefel gegebene Zahl in eine solche zu verwandeln, welche englische Kubikfuß pro englische Pfund ausdrückt, multipliziert man mit 16. Die Engländer sprechen häufig von Kubikfuß Kammerraum pro Tonne wöchentlich fabriziertes Sulfat; diese Zahl erhält man aus der für Kubikfuß pro Pfund in 24 Stunden verbrannten Schwefels

geltenden durch Multiplikation mit 75, aus der für Kubikmeter pro Kilogramm Schwefel geltenden Zahl durch Multiplikation mit 1200.

Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes.

Die bedeutende, von den gewöhnlichen Bleikammern eingenommene Grundfläche, und das große, für diese Apparate erforderliche Anlagekapital, sowie auch die Kosten der entsprechenden großen Gebäude haben viele Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes oder auch zur gänzlichen Ersetzung der Bleikammern durch billigere Apparate ins Leben gerufen.

Ein Weg, auf dem man den für die Schwefelsäurebildungsreaktionen erforderlichen Raum erheblich verringern könnte, würde die Anwendung von reinem Sauerstoff statt Luft zur Oxydation des Schwefels sein. Vorschläge in dieser Richtung sind verschiedentlich gemacht worden, so von Terrell, Hogg und Tomlinson (Engl. Pat. von 1871), von Bode (Dingl. polyt. Journ. **216**, 453), von A. und L. Q. Brin (Engl. Pat. Nr. 12070, 1886), von mir selbst (patentiert in England von Ellice Clark im Jahre 1888). Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß Sauerstoff irgend jemals billig genug fabriziert werden wird, um zur Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure dienen zu können.

Man hat die Behauptung aufgestellt, es ließe sich durch Elektrolyse Sauerstoff auf sehr billigem Wege herstellen, indem man den dabei gleichzeitig auftretenden Wasserstoff beim Betriebe der Dynamomaschine verwende und dadurch den größten Teil der Kosten decke. Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulh. 1890, p. 276) hat sich das Verdienst erworben, diese Ansicht durch bei einem erfahrenen praktischen Elektriker eingeholte Auskunft gründlich widerlegt zu haben. Ich kann zwar seiner Ansicht nicht beistimmen, daß obiger Vorschlag den Charakter eines perpetuum mobile an sich trage; denn er bedeutet doch nur, daß man verdünnten Sauerstoff aus der Luft entnimmt, um damit Wasserstoff zu verbrennen, wodurch der Theorie nach ebenso viel Wärme erzeugt wird, als zur Spaltung von Wasser in ebenso viel Wasserstoff und konzentrierten Sauerstoff verbraucht wird. Aber in der Praxis sind bekanntlich die Kraftverluste bei der Verwendung von Wärme zur Erzeugung von Dampf, von bewegender Kraft und von Elektrizität ungeheuer groß. Nach der von Scheurer-Kestner mitgeteilten Berechnung eines praktischen Elektrikers braucht man zur elektrolytischen Erzeugung von 1 kg Sauerstoff (= 700 Liter bei 0° und 760 mm) eine Dynamomaschine von $12^1/_2$ Pferdekraft, wobei 125 g = 1400 Liter Wasserstoff entstehen. Jene $12^1/_2$ Pferdekraft beanspruchen unter gewöhnlichen Verhältnissen $18^3/_4$ kg Steinkohle = 131250 WE; die 125 g Wasserstoff können hiervon nur 4312 WE (= 3 Proz.) ersetzen, so daß ein Defizit von 127000 WE gedeckt werden muß, was 18,14 kg Kohle im Werte von 36 Cent. (in Deutschland allerdings erheblich weniger) beansprucht. Hiernach würden die 490 kg Sauerstoff, welche 1 Ton H_2SO_4 entsprechen, 176 Francs oder über 140 Mark kosten! Unter diesen Umständen muß man allerdings Scheurer-Kestner recht geben, wenn er eine auf elektrolytisch zu

gewinnenden Sauerstoff gegründete Schwefelsäurefabrikation für ein Unding erklärt, und dies gilt auch noch für „Linde-Luft“ u. dergl. mehr.

Ein zugänglicherer Weg zur Herstellung von mehr Säure in einem gegebenen Raume ist die Anwendung von sehr viel Salpeter („Intensivbetrieb“), d. h. von sehr großen Glover- und Gay-Lussactürmen, was denn wieder einen erheblichen Teil der Ersparnis an Bleikammerraum verschlingt. Immerhin hat man namentlich in Frankreich dieses Prinzip viel angewendet, vergl. S. 409, 410 und an vielen anderen Stellen. Aber es ist klar, daß man hier bald auf eine nicht leicht zu überschreitende Grenze kommt.

Ein dritter Weg zum Ziele ist bessere Mischung der Gase, zuweilen verbunden mit Kühlung, auf Grund der im 7. Kapitel zu entwickelnden Theorie. Die meisten Vorschläge zur Fabrikation von Schwefelsäure in vermindertem Raume gehen von der Annahme aus, daß in den gewöhnlichen ungeheuren Kammern die Gase sich nicht genügend mischen; einige davon auch von der Theorie, daß nicht genug „Kondensationsoberfläche“ für die Schwefelsäure vorhanden sei, und daß man diese auf künstlichem Wege vermehren müsse. Insofern als dabei die Ansicht mit unterlief, daß die Schwefelsäure aus dem Zustande von Dampf in den einer Flüssigkeit kondensiert werden müsse, wie bei der Destillation von Alkohol u. dergl., ist jene Theorie natürlich falsch, da die Schwefelsäure gleich in flüssiger Form entsteht und in den Kammern nirgends im Dampfzustande vorhanden ist. Wir werden aber später sehen, daß aus anderen Gründen es allerdings richtig ist, den Kammergasen eine große Oberfläche darzubieten, und daß außerdem eine gewisse Abkühlung ebenfalls sehr wichtig ist. Wir werden sehen, daß dies daher kommt, daß man eine Reaktion zwischen der in der Kammer schwebenden Nitrosylschwefelsäure und Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, die alle in Nebelform vorhanden sind, zu stande bringen muß.

Während wir also anerkennen müssen, daß die früheren Erfinder auf der richtigen Spur waren, indem sie die Berührungsflächen vergrößerten, so ist es doch eine Tatsache, daß ihre Bemühungen keinen Erfolg hatten; aber dies kommt daher, daß sie die Vorgänge in der Kammer nicht richtig verstanden (was damals auch noch nicht möglich war) und daher falsche Mittel für ihren Zweck wählten. Scheidewände im Inneren der Kammer werden schnell zerfressen, wenn sie aus Blei sind, und fallen bald zusammen, wenn sie aus Glas konstruiert sind (S. 416).

Eine Einrichtung von Ward (Engl. Pat. Nr. 1006, 1861) bestand (für Verbrennung von sieben Tonnen Pyrit täglich) in einer Art Vorkammer, 19,2 m lang, 4,8 m hoch und 6,0 m breit, zum Mischen der Gase und Einführung von Dampf, gefolgt von einer Kammer (oder vielmehr einem Kanale), 60 m lang, 0,9 m breit und 0,9 m hoch, welcher auf eine Länge von 7,5 m mit Glastafeln fast ausgefüllt ist; die Tafeln liegen horizontal und werden durch Streifen von Glas in einiger Entfernung voneinander gehalten, um die Gase durchpassieren zu lassen. Die Ansicht Wards war, daß sich auf diesen Tafeln (statt deren man auch Röhren anwenden kann) nitrose Schwefelsäure kondensieren und der schwefligen Säure eine große Oberfläche bieten würde. Es ist nicht ersichtlich, ob seine Einrichtung überhaupt im Großen ausgeführt wurde; jedenfalls muß sie

bald wieder aufgegeben worden sein, vermutlich weil sie zu wenig stabil war und sich zu leicht verstopfte. Auch ist die horizontale Anordnung weniger günstig für eine systematische Wirkung der gasigen und flüssigen Körper aufeinander, für welche senkrechte Gegenströme vorzuziehen sind, wie wir sehen werden. Ferner brachte das gänzliche Fehlen einer Kühlvorrichtung das Prinzip der Reaktion auf festen Flächen zu unvollkommener Geltung, wie später gezeigt werden wird.

Mactear (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 228) hat durch eine Anzahl von Versuchen die Wichtigkeit der Oberflächenkondensation nachgewiesen. Eine in einer Bleikammer aufgestellte Bleischale von einem Quadratfuß Oberfläche gab in 24 Stunden 708 g H_2SO_4. Nachdem man in der Schale 12 Glasstreifen von je 30 × 15 cm senkrecht aufgestellt hatte, erhielt man in 24 Stunden 1644 g, also 2,3 mal so viel, und nachdem man dieselben Glasstreifen in derselben gegenseitigen Entfernung horizontal angebracht hatte, sogar 3226 g, also 4,5 mal so viel Säure wie ohne das Glas. Andere mit Oberflächenkondensatoren in Kammern gemachte Versuche zeigten, daß bei flachen, senkrecht gestellten Scheiben die dem Gasstrome zugekehrte Seite mehr Säure als die entgegengesetzte kondensierte, im Verhältnis 100 : 78. Wenn dieselben Scheiben horizontal, mit ihren Kanten in der Richtung des Gasstromes, angebracht wurden, so war der von der doppelten Oberfläche erhaltene Betrag 172 g gegen 178 im vorhergehenden Falle.

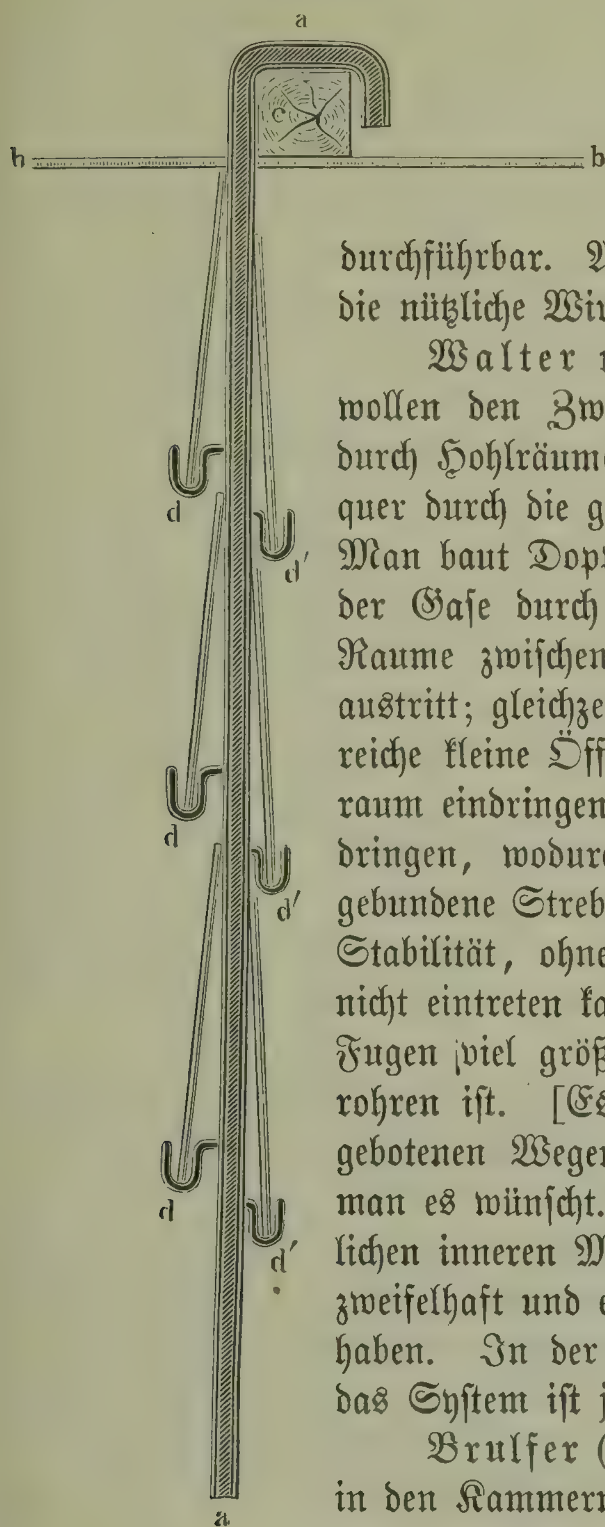
Das Prinzip der Oberflächenkondensation ist auch in dem De Hemptinneschen Kammersysteme angewendet, welches im neunten Kapitel im Zusammenhang mit seinem Konzentrationssystem erwähnt werden wird.

Ein eigentümliches System war eine Zeitlang in der Fabrik von Gebr. Schnorf zu Ütikon am Züricher See im Gange. Hier war jedes Kammersystem nur aus einer großen, 100 m langen Kammer erbaut; es befanden sich aber in dieser zwei Scheidewände von Glas, welche sie faktisch in drei Kammern teilten, von folgender Konstruktion (s. Fig. 181 a. f. S.). Quer über die Kammer war eine Reihe von eisernen Gasröhren *a* von etwa 25 mm Durchmesser, außen mit Bleirohr überzogen, senkrecht aufgestellt, durch die Kammerdecke *b* durchgeführt und durch Umbiegen an einem der Deckbalken *c* aufgehängt. In senkrechten Entfernungen von je 60 cm befanden sich daran Bleihaken *d d*, und auf der anderen Seite der Röhre eben solche *d' d'* etwas tiefer. (Diese Haken dürfen nicht aus Blech gebogen sein, da sie sich sonst zu leicht biegen, sondern müssen aus Blei gegossen sein.) In diesen sind lose Glastafeln von 60 × 75 cm aufgestellt, welche zwischeneinander Spalten von 20 bis 30 mm Weite lassen, durch welches sich die Gase durchzwängen müssen; sie sollen dadurch besser gemischt werden, als wenn die Kammer ganz ungeteilt wäre. Diese Glasscheidewände, welche die 100 m lange Kammer in drei Kammern von je 33,3 m zerlegt, sind durchaus nicht mit den S. 414 angeführten Glastafeln zu verwechseln, mit welchen Ward seine kanalförmigen Kammern ganz ausfüllen wollte, um die Kondensation an ihrer Oberfläche auszunutzen. Aber auch das beschriebene System scheint keine großen Garantieen für Stabilität zu bieten, und es ist eine Tatsache, daß man dort und in anderen Fabriken solche früher bestandenen Scheidewände von Glas beim Neubau der Kammern als ganz unnütz

wieder beseitigt hat; es ist sogar vorgekommen, daß sie ganz zusammengestürzt sind und den Kammerboden durchschnitten haben.

Die am einfachsten scheinende Einteilung einer langen Kammer durch inwendige Scheidewände von Blei ist praktisch nicht ausführbar, weil das von allen Seiten der Wärme und den Gasen ausgesetzte Blei in sehr kurzer Zeit durchlöchert wird (vergl. S. 404). Aus demselben Grunde ist der Vorschlag von Bornträger (Chem. Ind. 1885, S. 386), in den Kammern beinahe horizontale Scheidewände zur Vermehrung des Kontaktes anzubringen, praktisch nicht durchführbar. Auch fehlt bei solchen inneren Scheidewänden die nützliche Wirkung der Außenkühlung.

Fig. 181.



Walter und Böing (Deutsch. Pat. Nr. 71 908) wollen den Zweck der Verringerung des Kammerraumes durch Hohlräume aus säurefestem Material erreichen, welche quer durch die ganze Breite der Kammern errichtet werden. Man baut Doppelmauern in der Art, daß der Hauptstrom der Gase durch große Öffnungen unten eintritt, in dem Raume zwischen den Mauern aufsteigt und oben wieder austritt; gleichzeitig können die Gase auch noch durch zahlreiche kleine Öffnungen in den Mauern in den Zwischenraum eindringen, und ebenso an der anderen Seite herausdringen, wodurch bessere Mischung eintreten soll. Eingebundene Strebepfeiler und Verbindungsplatten sorgen für Stabilität, ohne den Zug zu behindern, was überhaupt nicht eintreten kann, da der Querschnitt der Öffnungen und Fugen viel größer als bei den gewöhnlichen Verbindungsrohren ist. [Es fragt sich sehr, ob bei den vielen ihnen gebotenen Wegen die Gase gerade so gehen werden, wie man es wünscht. Auch ist die Stabilität solcher unzugänglichen inneren Mauern selbst bei dem besten Material sehr zweifelhaft und ein Einsturz müßte höchst bedenkliche Folgen haben. In der Tat soll derartiges vorgekommen sein und das System ist jedenfalls längst aufgegeben worden.]

Brulfer (Franz. Pat. Nr. 220 402) wendet ebenfalls in den Kammern Scheidewände aus Hohlziegeln an, daneben noch Verteiler aus Bleiröhren mit Luftkühlung, welche nach jeder Scheidewand angebracht sind. Nachdem die Gase die Abkühlungsverteiler passiert haben, gehen sie wieder in einen Verteiler aus Hohlziegeln.

Pratt (Engl. Pat. Nr. 4856, 1895) bringt vor der Kammer einen Windflügel oder Injektor, hinter derselben einen mit schwacher Säure berieselten Turm an; die aus diesem oben austretenden Gase werden durch den Windflügel immer wieder in die Kammer zurückgetrieben. Auch kann man in der Kammer noch Anprallwände anbringen.

Ein ähnliches Prinzip, bei dem der Gedanke einer besseren Gasmischung das Hauptziel der Erfinder war, lag den von Gossage u. a. gemachten Vorschlägen zu Grunde, die Kammern teilweise oder ganz mit Koks zu füllen, oder am Ende des Systems besondere Kokstürme zu errichten, nicht als Gay-Lussactürme, sondern nur zur Befeuchtung mit Wasser oder Dampf. In der Praxis hat man gefunden, daß dies sogar Konstruktionsschwierigkeiten ergab, indem der große Druck auf die Außenschichten des Koks bewirkt, daß die Bleiwände ausgebaucht oder sogar durchgeschnitten werden. Aber abgesehen hiervon fand man, daß die Produktion von Säure für einen gewissen Kammerraum nicht vergrößert, daß mehr Salpeter gebraucht und die Säure durch den Koks verunreinigt wurde. Daher ist der Koks überall wieder aus den Kammern selbst entfernt und auf die Gay-Lussactürme beschränkt worden. Die Ursache dieses Mißlingens ist vermutlich eine doppelte. Erstens muß der Koks einen Teil der nitrosen Gase unter Bildung von Kohlensäure reduzieren (vergl. S. 198); zweitens fehlte, wie bei Wards Vorschlag, jede Kühlvorrichtung. Dieselben Einwürfe gelten von den jetzt zu erwähnenden Vorschlägen.

Der Apparat von Verstraet (Bull. Soc. d'encourag. 1865, p. 531; Dingl. polyt. Journ. **179**, 63; Wagners Jahresber. f. 1855, S. 226) war einige Zeitlang im großen in Paris tätig, mußte aber als ganz unpraktisch aufgegeben werden. Der Apparat bestand aus einer Anzahl von Steinzeugballons ohne Boden, bedeckte 40 qm Grundfläche, kostete nur 7000 Frcs. und sollte täglich 1000 kg Säure von 50° B. liefern. Es waren zwölf Säulen von je fünf Ballons übereinander vorhanden, gefüllt mit Koksstückchen, und durchzogen von der schwefligen Säure u. s. w. der Röstöfen; die Salpetersäure fließt als Regen über eine der Säulen herab, begegnet dem schwefligsauren Gase und die resultierende Säure wird in regelmäßiger Abwechselung durch die anderen Säulen laufen gelassen. Das Nähere über den Apparat sehe man in den obigen Quellen nach.

Dem gleichen Prinzipe der Oberflächenwirkung entspringt der Schwefelsäureapparat von Lardani und Susini (Bull. Soc. chim. 8, 295; Dingl. polyt. Journ. **187**, 521; Wagners Jahresber. f. 1868, S. 169); seine wesentliche Eigentümlichkeit bildet ein „Reaktionsapparat", dessen unterer Raum mit Schwefelsäure angefüllt ist, auf der sich eine dicke Schicht Salpetersäure befindet, während der obere durch Siebplatten davon getrennte Raum mit in Wasser getränkten Bimssteinstücken erfüllt ist; die Salpetergase werden in einem ebenfalls mit Bimsstein- oder Koksstückchen gefüllten Röhrenapparat durch überschüssige Luft und Wasser zu Salpetersäure regeneriert und diese wieder in den Reaktionsapparat eingeführt.

Daß die Mischung der Gase für sich allein nicht ausreicht, wird durch den ungenügenden Erfolg des Apparates von Richters (Deutsch. Pat. Nr. 15 252) erwiesen. Er besteht aus einem auf der Kammer angebrachten Injektor, welcher die Gase aus dem unteren Teile der Kammer ansaugt und sie oben wieder einführt. Allerdings wird vermutlich durch diesen Apparat nur ein kleiner Teil der Gase in Zirkulation versetzt; sonst würde auch der Zug in kaum erträglicher Weise gestört werden. Jedenfalls versichert man in allen von mir

besuchten Fabriken, welche den Apparat versucht hatten, daß man nicht den erhofften großen Vorteil davon gehabt habe; doch wollte man wenigstens eine kleine Verbesserung dadurch erhalten haben.

N. P. Pratt (D. R.-P. Nr. 90144) bringt am Anfang des Systems einen Ventilator oder Dampfinjektor, am Ende desselben einen mit schwacher Säure gespeisten Turm an und treibt die Gase aus diesem Turme mittels des Ventilators wieder in die Kammer ein, die man auch mit Zickzackwänden versehen kann. Abänderungen patentiert er im Engl. Pat. Nr. 10757, 1899 und U. S. P. No. 652687 bis 652690.

Auch Th. Meyers Tangentialkammern gehören hierher (S. 396).

Schon in der 2. Auflage (I, S. 821) ist ein Vorschlag von Dr. Burgemeister mitgeteilt, wonach man in der ersten Kammer eine Anzahl von 40 bis 50 cm weiten Bleischächten als Kühlschächte durch Boden und Decke führen soll, die zugleich Anprall- und Kondensationsflächen geben. Nach Hartmann (Chem.-Ztg. 1897, S. 877) ist es besser, diese Kühlschächte am Boden in derselben Weise wie das Kammerschiff durch hydraulisch abgeschlossene Ränder, statt durch Löten zu dichten. Hartmann nimmt diese Schächte 1,5 × 1,8 m weit und fand dabei eine Vergrößerung der Produktion auf 0,9 bis 1,0 cbm pro Kilogramm Schwefel, was allerdings noch keine übermäßig große Leistung ist.

Blau (D. R.-P. Nr. 95083) spritzt in den ersten, heißesten Teil des Systems kalte Schwefelsäure in zerstäubter Form ein, um eine Kühlung hervorzurufen, und heiße Säure in den hinteren Teil des Systems, um dort die zu träge Reaktion wieder zu beleben. Wenn die Gase dadurch zu sehr erhitzt werden, soll man sie wieder durch zerstäubte kalte Säure abkühlen, ehe sie in den Gay-Lussacturm eintreten.

[Diese Vorschläge fußen alle auf dem von mir 1888 aufgestellten und begründeten Prinzipe, wonach die Reaktion in der Kammer durch Verflüssigung von Dämpfen befördert werden muß.]

Eine vierte Methode zur Vergrößerung der Säureproduktion in bestimmtem Raume ist die Anwendung besonderer Misch- und Kühltürme zwischen den Kammern, die man schließlich bis zur Weglassung der eigentlichen Bleikammern treiben kann, mit Beibehaltung einer kleinen Kammer vorn und einer eben solchen hinten. Diese „Zwischentürme“ oder „Reaktionstürme“ haben in der Tat sehr großen Erfolg gehabt.

Einer der ersten Versuche in dieser Richtung war der Apparat von Thyß (D. R.-P. Nr. 30211), von dem ich nach Mitteilungen von Kretzschmar in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 265 und in der 2. Aufl. d. W. I, S. 345 ff. eine ausführliche Beschreibung gegeben habe. Da dieser Apparat nach kurzer Zeit als unbrauchbar erkannt und aufgegeben wurde, so sei darüber nur folgendes gesagt. Thyß verwendete Bleitürme mit einer Anzahl von inwendigen bleiernen Horizontalwänden, über welche die Gase ihren Weg im Zickzack nehmen mußten. Diese Türme wurden nicht mit irgend welcher Flüssigkeit gespeist; sie wurden daher zu heiß, hinderten dabei den Zug und das Blei wurde nach kurzer Zeit zerfressen. Außerdem kosteten sie doppelt so viel

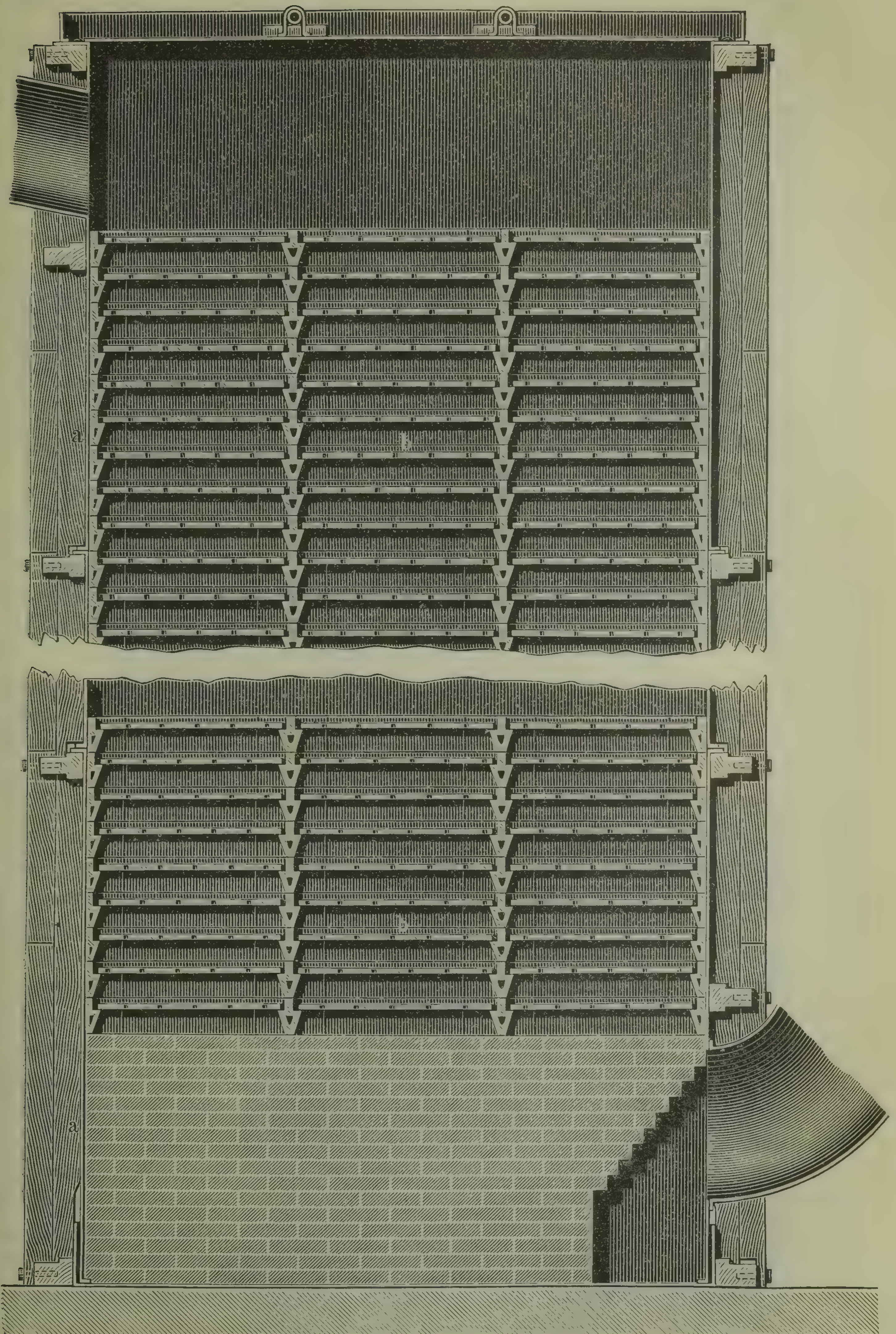
als eine Bleikammer, die dieselbe Menge Säure produzierte. Obwohl mithin die Thyßschen Türme sowohl in ökonomischer wie in konstruktiver Beziehung ganz verfehlt waren, so erwiesen sie immerhin, daß selbst in dieser unvollkommenen Gestalt durch innige Mischung der Gase und ihre Berührung mit festen Oberflächen die Reaktion erheblich beschleunigt wird, da sie in demselben Kubikraum viel mehr Säure als eine Bleikammer erzeugten.

Sorel (Franz. Pat. von 1886; vergl. sein Handbuch S. 398 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 279) schlug vor, die erste Kammer halb so groß wie gewöhnlich zu machen; die Gase sollen dann durch eine Anzahl von Kühlröhren und darauf in zwei oder drei Türmchen gehen, wo sie zugleich mit Wasserdampf nach oben strömen, während Schwefelsäure von 60^0 B. herabläuft. Mittels dieser Türmchen der Art soll man 60 Proz. des Kammerraumes ersparen können. Sorels Vorschläge bewegen sich jedenfalls nach der richtigen Richtung hin, sind aber konstruktiv zu wenig ausgearbeitet, und seine Vorschrift, die Türmchen mit Säure von derselben Stärke wie beim Gay-Lussacturm zu speisen, ist entschieden unzweckmäßig, trotz seiner darüber aufgestellten Theorie. Weiter unten mache ich darauf aufmerksam, daß man umgekehrt Wasser oder verdünnte Säure an dieser Stelle anwenden muß, teils zur Abkühlung, teils um die für die Reaktion und die Verhütung des Überganges von N_2O_3 in die Bodensäure nötige Verdünnung zu liefern. Anscheinend ist sein Vorschlag bisher noch nirgends praktisch ausgeführt worden, obwohl er selbst längere Zeit Direktor einer großen französischen Schwefelsäurefabrik war.

Ich selbst (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 385) habe den Versuch gemacht, alle bisher als giltig erkannten Prinzipien der Schwefelsäurefabrikation in folgender Weise zusammenzufassen. Im 7. Kapitel werden wir finden, daß die Theorie des Kammerprozesses im wesentlichen folgende ist. Stickstofftrioxyd, oder salpetrige Säure, oder (im vorderen Teile des Kammersystems) Stickoxyd wirken als Überträger von atmosphärischem Sauerstoff und Wasser auf Schwefeldioxyd, wobei Nitrosylschwefelsäure gebildet wird. Dieser Körper löst sich größtenteils sofort in der schon vorhandenen Schwefelsäure und schwebt wie diese in der Kammer in Gestalt eines dünnen Nebels. Wenn sie in Berührung mit Wasser oder, was der gewöhnliche Fall ist, mit verdünnter Schwefelsäure kommt, so findet eine Zersetzung statt, bei welcher die Nitrosylschwefelsäure Wasser aufnimmt; jetzt entsteht Schwefelsäure und salpetrige Säure kehrt in die Kammeratmosphäre zurück, um daselbst den Kreislauf der beschriebenen Reaktionen von neuem einzuleiten.

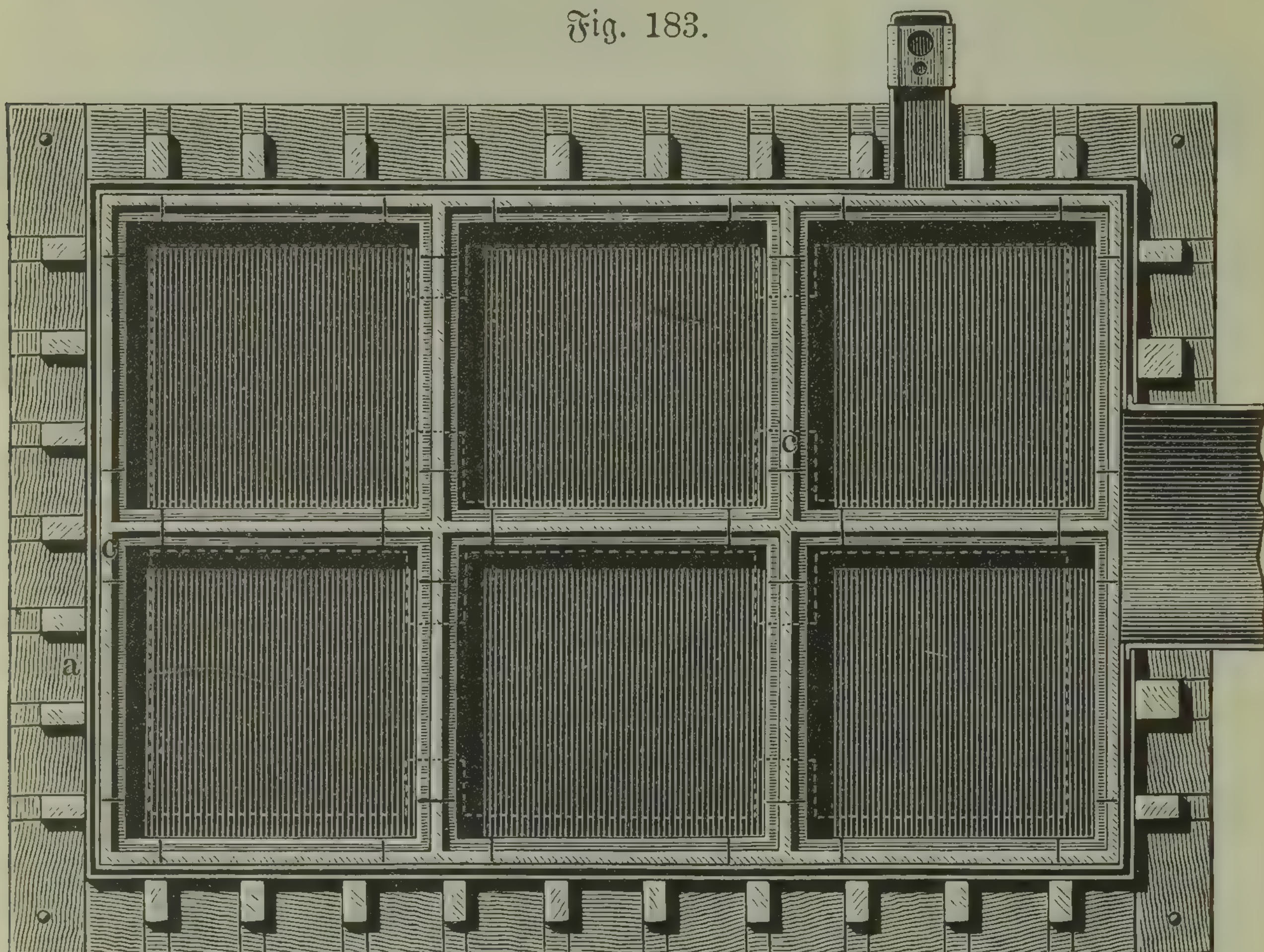
Es liegt auf der Hand, daß alle diese Reaktionen in erster Linie eine möglichst innige und fortwährend erneuerte Mischung aller der Gase, Dämpfe und Nebelteilchen erfordern. In den gewöhnlichen Bleikammern wird ein langer Weg, ein sehr großer Raum und eine entsprechend lange Zeit in Anspruch genommen, bis die Reaktionen beendigt sind, d. h. bis so gut wie alle SO_2 aus den Gasen entfernt worden ist. Wenn es sich nur um ein Gemisch von Gasen und Dämpfen handelte, so würde augenscheinlich viel weniger Zeit und Raum erforderlich sein; da aber sowohl die Nitrosylschwefelsäure als auch die verdünnte Schwefelsäure, welche aufeinander wirken sollen, im Zustande von Nebel, das

Fig. 182.



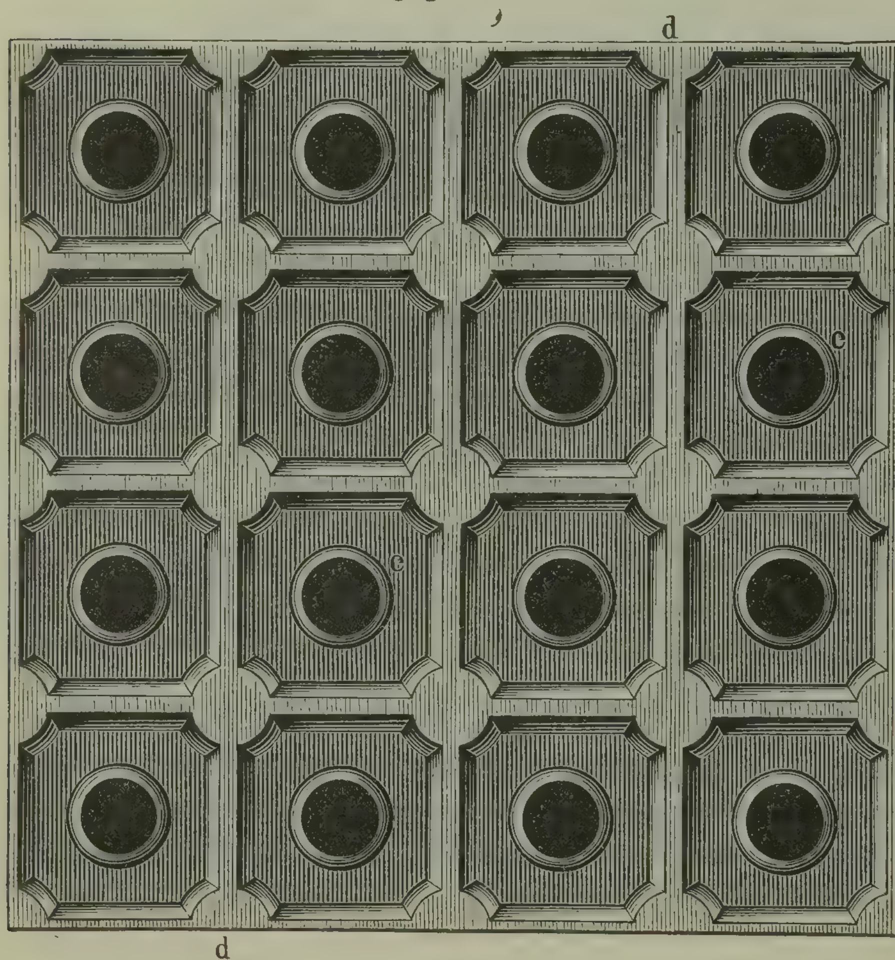
heißt von sehr kleinen Flüssigkeitströpfchen sind, so können sie einen weiten Weg nebeneinander fortschreiten, ohne in wirkliche Berührung zu kommen und

Fig. 183.



aufeinander zu reagieren. In vielen ähnlichen Fällen hat man gefunden, daß eine bloße Durchmischung der Atmosphäre lange nicht so wirksam ist, als die Entgegenstellung von großen festen Oberflächen, gegen welche der Gasstrom in seinem Fortschreiten anstoßen muß. Durch diesen Stoß gegen feste Flächen und den dadurch erlittenen Geschwindigkeitsverlust, unzweifelhaft auch durch Oberflächenanziehung, werden die sonst stundenlang unverändert schwebend bleibenden Nebelteilchen auf diesen Oberflächen zu größeren Tropfen oder dünnen Schichten verschmolzen und es können dann die erwähnten Reaktionen,

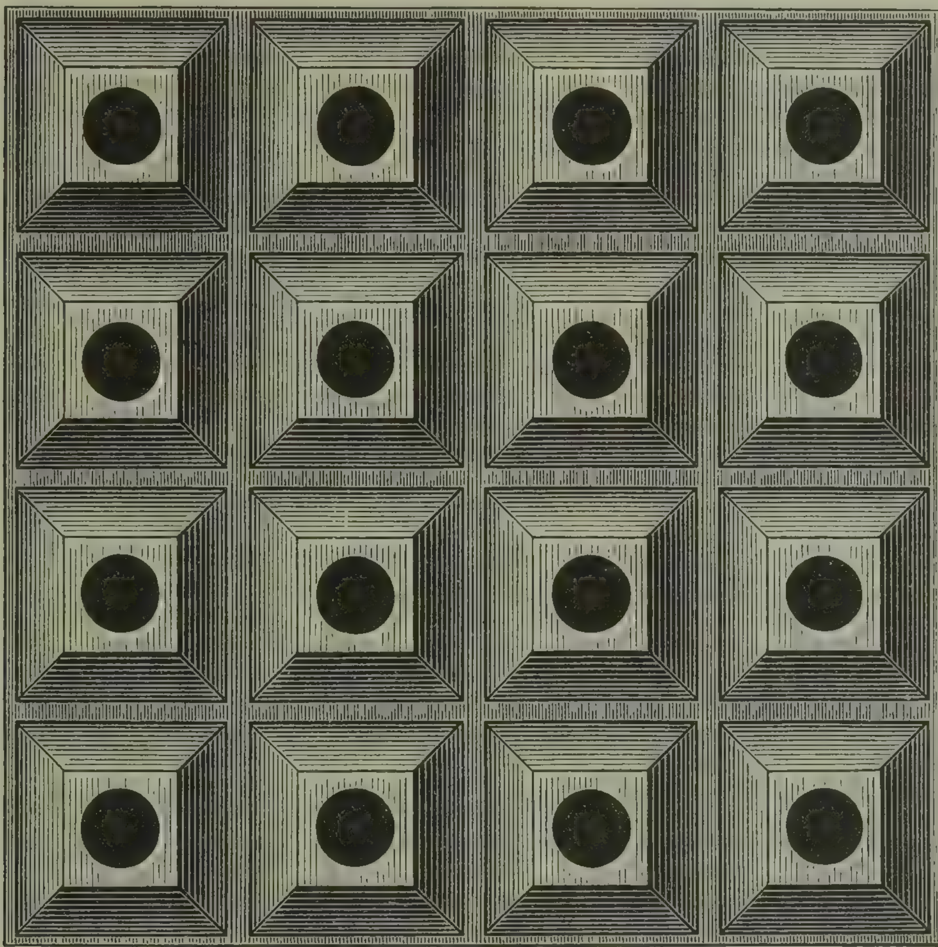
Fig. 184.



welche zu einer Spaltung der Nitrosylschwefelsäure führen, sofort stattfinden. Hieraus schließen wir, daß wir dem Gasstrom eine große Menge fester Oberflächen entgegenstellen müssen, und zwar in der Art, daß er fortwährend gegen sie anstößt, in viele kleine Ströme zerteilt und immer wieder von neuem gemischt wird. (In dieser Hinsicht konnten Wards gläserne Platten, welche mit dem Gasstrom parallel liefen, nicht genügend wirken.)

Es muß jedoch noch eine andere Bedingung erfüllt werden, um einen richtigen Kammerprozeß herzustellen. Wie wir später sehen werden, muß die Temperatur der Kammer niedrig genug gehalten werden, um diejenige Menge Wasserdampf zu flüssigem Wasser oder verdünnter Säure zu kondensieren, welche zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure erforderlich ist. Da die in der Kammer vor sich gehenden Reaktionen eine große Menge von Wärme frei

Fig. 185.



machen, so kann der Prozeß nicht weiter gehen, wenn nicht ein Teil dieser Wärme wieder weggeführt wird, was bei dem gewöhnlichen System durch Ausstrahlung von den Kammerwänden aus geschieht. Die Teilung des ganzen Kammerraumes in mehrere kleinere Kammern wirkt in dieser Beziehung vorteilhaft, da die Endwände der Kammern und die Verbindungsröhren als Abkühlungsflächen dienen; Sorel (vergl. S. 419) und später Burgemeister (S. 418), Th. Meyer (S. 397), Winsloe & Hart (S. 404) schlagen geradezu vor, zu diesem Zwecke Kühlröhren anzuwenden, was jedoch für sich keineswegs genügend sein würde. Mein eigener Vorschlag ist in dieser Beziehung durchaus von allen früheren verschieden. Ich bewirke die nötige Temperaturerniedrigung nicht durch Strahlung oder Ableitung nach außen hin, sondern von innen durch einen Regen von Wasser oder verdünnter

Säure. Auf diesem Wege werden mehrere Zwecke zu gleicher Zeit erreicht. Die Temperatur der Kammerluft wird auf den richtigen Grad erniedrigt, indem ein Teil ihrer Wärme zur Erhitzung und Verdampfung von Wasser verwendet wird; aber dieses Wasser wird gerade zur Durchführung des Kammerprozesses selbst gebraucht, und es ergibt sich hieraus eine Ersparnis im Dampfverbrauch für den Kammerbetrieb; das Wasser wird ferner in fein verteilter Form und genau dort geliefert, wo es zur Zersetzung der sich an den festen Flächen verdichtenden Nitrosylschwefelsäure gebraucht wird; zugleich schützen wir durch diese Kühlung den Apparat vor schneller Abnutzung, wie er bei demjenigen von Thyß eintrat (S. 418).

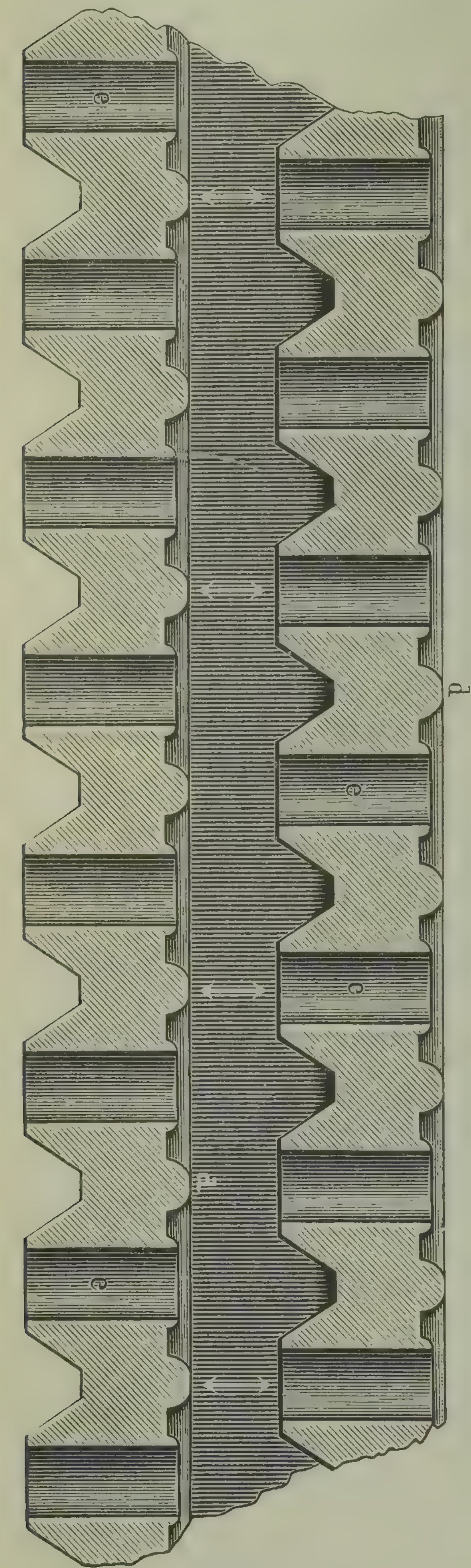


Fig. 186.

Der von mir für den obigen Zweck angewendete Apparat beruht auf dem Prinzip des von mir mit Ludwig Rohrmann patentierten „Plattenturmes" (Deutsch. Pat. Nr. 35 126, 40 625, 50 336). Er bestand ursprünglich aus einer Kolonne von großen Toncylindern, gefüllt mit Platten, welche die Eigentümlichkeit der Erfindung ausmachen; diese Form wird für Salpetersäure (S. 106) und Salzsäure auch jetzt noch angewendet. Für die Zwecke der Schwefelsäurefabrikation besteht er jedoch aus einem Bleimantel *a* von rundem oder eckigem Querschnitt und Tonplatten *bb*, wie es Fig. 182 (a. S. 420) und Fig. 183 (a. S. 421) zeigt. Die Platten werden durch Träger in solcher Weise unterstützt, daß jede Platte von den übrigen unabhängig ist und nur auf die Horizontalleiste ihres eigenen Trägers drückt, während das Gewicht der übereinander folgenden Platten und Träger von dem vertikalen Teile der Träger aufgenommen wird. Die letzteren kann man mit Leichtigkeit so einrichten, daß sie die ganze innere Oberfläche des Bleies gegen die Wirkung der Chemikalien und der hohen, inwendig herrschenden Temperatur schützen. Wir reden hier nicht von solchen Teilen wie der Speisevorrichtung, den Ein- und Austrittsröhren u. s. w., welche keine besondere Erklärung erfordern; die Speisevorrichtung wird im 6. Kapitel in Verbindung mit dem Gay-Lussacturm beschrieben werden. Eine spezielle Erklärung ist nur für die Platten *bb* not-

wendig. Fig. 184 (a. S. 421) zeigt einen kleinen Teil ihrer Oberfläche von oben gesehen; Fig. 185 (a. S. 422) ebenso von unten gesehen, Fig. 186 (a. v. S.) einen Schnitt durch zwei Stücke von übereinander liegenden Platten.

Jede Platte ist mit einem Netzwerk von kleinen Leisten *dd* bedeckt und in jedem der so gebildeten Quadrate befindet sich eine Durchbohrung mit etwas erhabenem Rande. Die Höhe dieses Randes ist nicht ganz so groß, wie diejenige der Quadratleisten; daher steht stets eine Flüssigkeitsschicht von einigen Millimetern Höhe in jedem der kleinen Quadrate; weil aber von oben Flüssigkeit nachtropft, so fließt der Überschuß tropfenweise aus den Löchern der Platten heraus. Die Platten sind so geformt, daß die Quadrate und Löcher in je zwei aufeinander folgenden Platten gegeneinander versetzt sind (siehe Fig. 186). Es entspricht also jedem Loche in einer Platte der Vereinigungspunkt der vier Quadratleisten in der nächst tieferen Platte. Die von oben herunterfallenden Tropfen können also nicht unmittelbar durch die Löcher der nächsten Platte fallen, sondern treffen auf jenen Punkt, werden dort herumgespritzt und verteilen sich mithin wieder auf die benachbarten Quadrate. Dies wiederholt sich so oft, als Platten vorhanden sind. Hierdurch wird die dünne Flüssigkeitsschicht auf den Platten und in den Löchern fortwährend erneuert, und durch das Herumspritzen der Tropfen eine weitere große Absorptionsoberfläche dargeboten.

Die von unten aufsteigenden Gase und Dämpfe stoßen an die unterste Platte an, treten durch deren zahlreiche Löcher aus und werden dadurch sehr fein verteilt. Unmittelbar darauf stoßen sie, da den Löchern der untersten Platte immer volle Stellen in der darüber liegenden entsprechen, an die zweite Platte an, mischen und verteilen sich aufs neue und auch dieser Prozeß vollzieht sich ebenso oft, als Platten vorhanden sind. Während nun die Gase und Dämpfe nach oben steigen, kommen sie in innigste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit, welcher sie in den nur wenige Millimeter im Durchmesser haltenden Löchern, auf den Platten, und überall herumspritzend begegnen; durch die unaufhörliche Richtungsänderung des Stromes und Erneuerung der Flüssigkeit werden die möglichst günstigen Bedingungen zur gegenseitigen Einwirkung der gasförmigen und der flüssigen Körper hergestellt. Die Konstruktion des Apparates bringt es mit sich, daß sich keine falsche Kanäle bilden können, in denen die Gase und Dämpfe ohne genügende Berührung mit der Flüssigkeit bleiben würden.

Gegenüber dem Koksturme oder ähnlichen, etwa mit Tonschalen u. dergl. gefüllten Apparaten hat der Plattenturm den Vorzug, daß er in viel kleinerem Raume und selbstredend mit viel geringeren Kosten das Gleiche leistet. Bei den Kokstürmen u. s. w. kann die Flüssigkeit im Inneren nie vollkommen gleichmäßig verteilt sein; es müssen notwendigerweise sehr viele Stellen sein, wo einerseits die Flüssigkeit durch eine größere Höhe herabfällt, ohne auf feste Körper zu treffen, und andererseits die Gase Kanäle finden, in denen sie längere Zeit ohne eine Mischung und ohne Berührung mit Flüssigkeit aufsteigen können. Vor allem sind aber die einzelnen Gaskanäle viel zu weit und tritt daher das Innere der einzelnen Gasströme mit der Absorptionsflüssigkeit nicht in Reaktion. Dieser Übelstand muß dadurch ausgeglichen werden, daß man

dem Koksturme eine große Weite und Höhe gibt, bei der allerdings schließlich die Reaktion eine vollkommene wird. Bei dem Plattenturm aber wird in systematischer Weise der Gasstrom in über 1000 dünne Strahlen gespalten, welche so oft, als sie eine neue Platte passieren, immer wieder im Inneren ihre Richtung ändern und sich dabei gründlich mischen müssen; dabei treten sie immer in innigste Berührung mit sich stetig und ebenfalls ganz systematisch erneuernden dünnen Schichten von Flüssigkeit. Die Quadratnetze verhindern es, daß etwa, wie es bei Kokstürmen und allen anderen bisher bekannten Apparaten der Art so leicht vorkommt, ein ungleichmäßiges Herabsinken der Flüssigkeit eintritt. Von sehr großer Bedeutung ist es augenscheinlich, daß eine dünne Flüssigkeitsschicht auf jeder Platte steht, welche sich fortwährend erneuert, und daß die Gase in den engen Löchern oft durch die Tropfen selbst hindurchbrechen müssen. Es scheint nämlich eine ähnliche Wirkung, wie bei den bekannten Rektifikationskolonnen einzutreten; wenigstens scheint darin die Erklärung der so intensiven Wirkung in einem so kleinen Raume gesucht werden zu müssen. Sehr großes Gewicht ist aber außerdem für alle Kondensationsvorgänge jedenfalls auf die unzähligen Anprallungen der einzelnen Gasströme gegen feste Flächen zu legen. Es ist bekannt, daß hierdurch die Niederschlagung von dunstförmig verteilten und unter gewöhnlichen Umständen zur Tropfenform zusammenfließenden Flüssigkeitsteilchen enorm befördert wird; außerdem wird aber durch diese unaufhörlichen Stöße die Mischung der Gase in einer sonst nicht leicht erreichten Weise vervollkommnet.

Infolge dieser Vorteile kann ein Plattenturm 10- bis 20mal so viel Arbeit leisten, wie ein Koksturm in dem gleichen Raume. Man kann ihn daher nicht nur von viel kleinerem Querschnitt, sondern auch viel niedriger machen und braucht die Speiseflüssigkeit um so viel weniger hoch zu pumpen. Ein Turm von 40 Platten ist nur 5,5 m hoch. Dies dient zur Vergleichung zwischen Platten- und Kokstürmen; der Unterschied zwischen den ersteren und leerem Kammerraum ist noch weit größer (s. u.).

Besonders wichtig ist es, zu bemerken, daß der nachteilige Einfluß, welchen der Koks durch Reduktion der salpetrigen Dämpfe ausübt (S. 198 und 417), bei dem Plattenturme ganz fortfällt. Gut fabrizierte Steinzeugware ist in der Kammeratmosphäre ganz unveränderlich, und selbst etwa gesprungene Platten verrichten noch immer ihren Dienst.

Wenn ein Plattenturm teilweise verschlammt ist, so kann man ihn durch Ausschwemmen mit Wasser leicht reinigen; in schlimmen Fällen muß man den Deckel abnehmen und eine Platte nach der anderen herausnehmen.

Außer der großen konstruktiven Verschiedenheit zwischen den Plattentürmen und allen früher vorgeschlagenen Apparaten besteht auch noch ein ebenso großer Unterschied in der Art ihrer Anwendung. Würde der Turm sich selbst überlassen, wie es bei Wards und Thyß' Apparaten der Fall war, so würde gerade die Vollständigkeit der darin vor sich gehenden Mischung eine intensive chemische Reaktion und infolge davon eine schädliche Entwickelung von Wärme zur Folge haben. Dies wird aber durchaus vermieden durch die Speisung des Turmes mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure in dem Verhältnisse, daß infolge

der Verdampfung von Wasser die Temperatur nicht über 70 bis 80° steigt. Die innige Berührung zwischen Gas- und Flüssigkeitsteilchen in dem Plattenturm muß die kühlende Wirkung der Wasserverdampfung voll und ganz zur Geltung bringen; zugleich wird auch hier das für die chemischen Reaktionen des Schwefelsäurebildungsprozesses erforderliche Wasser ohne vorherige Erzeugung von Dampf oder Wasserstaub geliefert; der überflüssige Dampf geht in die nächste Kammer und verrichtet dort seine Arbeit. Die am Boden weglaufende Säure wird entweder gleich verbraucht, oder in eine der Kammern laufen gelassen, oder zur Speisung des Gay-Lussacturmes gebraucht.

In diesen Plattentürmen wird immer ein großer Überschuß von salpetrigen Gasen und Sauerstoff vorhanden sein; daher ist keine Furcht, daß selbst bei Speisung mit Wasser die Bedingungen zur Bildung von Stickoxydul, also für einen Salpeterverlust gegeben sind. Man kann dies jedenfalls vermeiden, wenn man die Türme mit verdünnter Säure, bis 33° B. (= 30° D.) abwärts speist, da ich früher gezeigt habe (Berl. Ber. 1881, S. 2200), daß in diesem Falle gar kein Stickoxydul gebildet wird. Selbst bei Speisung mit Wasser wird sich auf der obersten Platte etwas Salpetersäure bilden, welche beim Heruntertropfen bald zu Nitrosylschwefelsäure reduziert wird, und diese selbst wird weiter unten denitriert und läuft am Boden als Kammersäure ab. Gewöhnlich wird mit verdünnter Säure in der Art gespeist, daß die am Boden ablaufende Säure stark genug für die Kammern ist, also 50 bis 53° B. zeigt.

Die Mitwirkung des Wassers in der von mir vorgeschlagenen Weise führt auch dahin, daß die salpetrige Säure nicht in die Bodensäure übergeht, was man bei einem sehr unvollkommenen Versuche zur Verwertung der Resultate der neueren Theorieen in Freiberg gefunden hatte (Schertel, Chem. Ind. 1891, S. 252, vergl. oben S. 403 f.).

Der Hauptvorzug des Plattenturmes ist der, daß er, wie der Gloverturm, die gegenseitige Wirkung der Agentien in dem kleinst möglichen Raume hervorbringt. Wir werden im 6. Kapitel sehen, daß ein Kubikmeter Gloverturmraum die Bildung von ebenso viel Säure bewirkt, wie wenigstens 180 cbm gewöhnlicher Kammerraum, und man kann einen ähnlichen Unterschied zwischen dem letzteren und Plattentürmen, die zwischen die Kammern gestellt werden, erwarten.

Wir wollen nun untersuchen, ob die bei diesem System hervorgebrachten Wärmewirkungen entweder übermäßig groß oder aber zu klein sind. Die Bildungswärme von H_2SO_4 aus $SO_2 + O + H_2O$ beträgt 54400 WE. Hierzu muß man die bei der Bildung von gewöhnlicher Kammersäure, sage 51,5° B. oder H_2SO_4, $3H_2O$, entwickelte Wärme addieren, gleich 11100 WE, zusammen also 65500 WE. Dies bedeutet die Wärmemenge, welche bei der Bildung einer 98 g H_2SO_4 entsprechenden Menge von Kammersäure entwickelt wird, und dies ist wenig mehr, als bei der Verwandlung von 98 g kaltem Wasser in Dampf verbraucht werden würde. Mithin müßte man diese Menge von Wasser in dem Turme verdampfen, um sämtliche in dem Schwefelsäurebildungsprozesse entwickelte Wärme zu absorbieren, unter der Bedingung, daß die Säure am Boden kalt weglaufen müsse und daß der Turm keine Wärme durch Strahlung

verliere. Aber da die erstere Bedingung unnötig und die zweite gar nicht erfüllbar ist, so wird das zu verdampfende Wassergewicht kleiner als das Gewicht des erzeugten Schwefelsäuremonohydrats sein und wird vermutlich der für den Kammerprozeß nötigen Menge, nämlich drei Viertel des obigen Betrages, sehr nahe kommen. Irgend welcher Mangel an Wasser könnte selbstredend durch Dampf leicht ersetzt werden, vermutlich am besten in Form eines in den dem Ausgangsrohr aus den Plattentürmen angebrachten Injektors.

Die Anwendung des Systems in der Praxis läßt sich nach meinen ersten Vorschlägen folgendermaßen gestalten. Indem wir bedenken, daß weitaus die meiste Säure in der ersten Hälfte der Kammer gemacht wird, schneiden wir die hintere Hälfte ganz ab und belassen hinter dem Gloverturm nur eine Kammer von 10 bis 15 m Länge. Hinter dieser stellen wir einen Plattenturm von genügendem Querschnitt für den Durchlaß der Gase auf und geben diesem 15 bis 25 Platten Höhe. Dann kommt eine kleine Kammer von etwa 10 m Länge, wieder ein Plattenturm, eine letzte Kammer zur Trocknung der Gase und zuletzt ein Plattenturm, welcher als Gay-Lussacturm dient, worauf man mit einem größeren Gay-Lussacturm abschließen kann. Die Plattentürme werden mit Wasser oder noch besser mit ganz verdünnter Schwefelsäure aus der letzten Kammer (etwa 30° B.) berieselt, und zwar bis zu dem Grade, daß unten eine Säure von 50 bis 53° B. herausläuft, die man natürlich in die Hauptkammer gehen läßt.

Man könnte die Frage aufwerfen, warum wir nicht vorschlagen, den ganzen Schwefelsäurebildungsprozeß in Plattentürmen oder ähnlichen Apparaten auszuführen. Aber ein Blick auf die später zu gebenden, den Kammerprozeß erläuternden Kurven wird zeigen, daß der erste Teil der Kammer wirklich sehr gut arbeitet, und solange die Gase eine derartige Konzentration haben, wird eine Bleikammer vermutlich immer der billigste Apparat zur Schwefelsäurefabrikation sein. Sobald aber die Kurve sich verflacht, d. h. sobald die Reaktionen träge werden, ist es Zeit, sie durch einen Apparat nach Art des Plattenturmes zu beleben. Wollte man solche gleich von Anfang an anwenden, so würde die Hitze zu hoch steigen, was für den Apparat sowohl wie für den Prozeß schädlich wäre. Daher scheint auch das von Hannay vorgeschlagene Verfahren (Engl. Pat. Nr. 12 247; vergl. 12. Kapitel) kaum der Art, daß ein Erfolg desselben erhofft werden kann.

Die von mir als „Plattentürme" bezeichneten Apparate werden zur Unterscheidung von anderen Apparaten, welche später in Nachahmung desselben Prinzips konstruiert werden, häufig als Lunge-Rohrmannsche Türme bezeichnet, und zwar in allen ihren Anwendungen, sowohl als „Zwischentürme" oder „Reaktionstürme", sowie als Gay-Lussactürme zur Kondensation der Salzsäure, zur Umwandlung von nitrosen Dämpfen (Regeneration) in Salpetersäure u. s. w. Da die Einführung dieser Türme, nebst deren Nachahmungen, immer allgemeiner wird, so mögen folgende historische Notizen darüber gegeben sein.

Das den Plattentürmen zu Grunde liegende Konstruktionsprinzip, die Ersetzung der ganz unregelmäßigen Koksfüllung oder auch der immer noch

eine ganz unzureichende Berührung der Flüssigkeiten und Gase gewährenden Cylinder u. s. w. durch die geometrisch entworfenen, den größtmöglichen Wirkungsgrad verbürgenden „Platten“, war von mir 1886 gefunden und durch Rohrmann, gestützt auf sein vorzügliches Material, in keramischer Hinsicht durchgeführt worden. Der erste Erfolg stellte sich bei der Benutzung dieser Apparate, die Ende 1887 in den Handel kamen, zur Regenerierung der Salpetersäure aus den niederen Stickstoffoxyden ein (S. 107) und Hunderte derselben sind heute dafür in Tätigkeit. Bedeutend langsamer ging es mit der Einführung des Plattenturmes für die Kondensation der Salzsäure, namentlich gegenüber der mächtigen Opposition des für den Koksturm begeisterten Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 227), die ich allerdings in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 333 ff. nicht nur in theoretischer Beziehung, sondern auch durch den Hinweis aus der Praxis widerlegte, daß ein Plattenturm von 3,4 cbm Inhalt so viel Salzsäure kondensierte wie ein Koksturm von 57 cbm. Vollständig sichergestellt wurde die vorzügliche Funktion des Plattenturms für Salpetersäurekondensation durch die von Richard Curtius in der Fabrik Mathes u. Weber gemachte Einrichtung, worüber G. Lasche in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 610 ff. berichtet hat; hier wurde sogar mehr als das Zwanzigfache der Leistung eines gleich großen Koksturmraumes erzielt.

Schon bedeutend früher waren Plattentürme, ebenfalls als Ersatz von Kokstürmen, als Gay-Lussactürme in Anwendung gekommen (in Frankreich, Amerika u. s. w.), auch als teilweiser Ersatz des Gloverturms (im Elsaß), und hatte ich sie zu diesem Zwecke, statt der runden, in Toncylindern eingesetzten Form, in viereckiger Form mit Bleimantel und von beliebig großem Querschnitt konstruiert, wie S. 423 ff. gezeigt. Die Anwendung als „Reaktionstürme“ zum teilweisen Ersatz der Bleikammern wurde durch meinen oben S. 419 erwähnten Aufsatz im Jahre 1889 angeregt, fand aber zunächst bei den Schwefelsäurefabrikanten, namentlich bei denen großen Stiles, wenig Beachtung. Es ist begreiflich, daß man lieber an dem alten, sicheren Betriebe festhielt und daß jeder erst abwarten wollte, bis Erfolge da wären, die aber doch ohne einen Versuch im großen Maßstabe nicht nachgewiesen werden konnten.

Der Erste, der sich zu einem solchen Versuche entschloß, war Bergrat Woat, Leiter der alten böhmischen Fabriken zu Lukawetz und Weißgrün, der ersten, in denen Schwefelkies im großen zur Verarbeitung gekommen ist (S. 29). Die dortigen Türme kamen 1891 in Betrieb. In demselben Jahre entschloß sich Gustav Becker, Leiter der Fabrik von Trenor & Comp. zu Valencia in Spanien, ebenfalls zur Einführung von Plattentürmen. Die ganz entschieden günstigen Erfahrungen an diesen Orten, deren Mitteilung mir von den oben genannten Herren freundlichst gestattet wurde, bildeten die Basis für die weitere Verfolgung dieser Sache, die freilich dadurch außerordentlich erschwert wurde, daß die Stellung des Verfassers ihm weder geschäftliche Propaganda, noch persönliche Überwachung des Baues und Betriebes von derartigen Anlagen gestattete. Daher war auch die Ausbreitung der „Zwischentürme“ oder „Reaktionstürme“ eine verhältnismäßig langsame und wurde sogar durch in obigen Beziehungen günstiger gestellte Nachahmungen überholt, bis im

fernen Osten, in Baku, den Plattentürmen in H. H. Niedenführ ein Kämpe erstand, der schon von dort aus die weitere Entwickelung dieses Systems eifrig betrieb und seit seiner Rückkehr nach Deutschland die Hauptarbeit in dieser Beziehung geleistet hat, so daß wir hauptsächlich auf die von ihm entworfenen und in Betrieb gesetzten Einrichtungen verweisen müssen.

Der einzige öffentliche Einwurf gegen den Plattenturm in der hier in Frage stehenden Funktion ist von P. W. Hofmann gemacht worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 407), nämlich der, daß sie durch Bildung von „Wasserhäuten" in den 8 mm weiten Löchern der Platten ein unerträgliches Zughemmnis bildeten. Ich habe a. a. O. S. 409 diesen Einwurf vollständig widerlegt, vor allem durch den Hinweis darauf, daß schon damals 200 Plattentürme meist mit noch viel engeren Löchern funktionierten, von solchen mit 8 mm Löchern auch eine größere Anzahl in Schwefelsäurefabriken, und zwar mit vorzüglichem Erfolge, wie eine Anzahl von den Fabrikleitungen ausgefüllte Fragebogen beweisen, worüber a. a. O. Näheres mitgeteilt ist. Hiernach sind bei genügend weitem Querschnitte der Türme Zughemmungen der von Hofmann erwähnten Art nie eingetreten. Heutzutage, wo man immer mehr zur mechanischen Zugbeförderung durch Ventilatoren greift, wie wir später sehen werden, ist der Einwurf eines Zughemmnisses als ganz überwunden anzusehen. Man vergesse auch nicht, daß ein „Zughemmnis" gerade zur besseren Reaktion der nebelförmigen Bestandteile der Kammeratmosphäre aufeinander führen muß.

In Chem. Zeit. 1896, S. 31 macht Niedenführ folgende Ausführungen. Plattentürme eignen sich nicht gut zum vollständigen Ersatze eines Kammersystems; am besten fängt man doch mit einer Bleikammer an, schon wegen des Flugstaubes und der hohen Temperatur, und weil die Gase hier ohnehin bei der hohen Konzentration genügend aufeinander reagieren [dies stimmt ganz mit meinen eigenen Ausführungen vom Jahre 1889. Man stellt also die Plattentürme besser in die Mitte oder an das Ende des Systems. Auch hier werden natürlich je nach den vorhandenen Umständen ganz verschiedene Resultate herauskommen. Zuweilen wird ein Teil der Wirkung zur Verbesserung sonst vorhandener Fehler in Anspruch genommen. Folgendes sind Beobachtungen Niedenführs in besonderen Fällen.

In einem Falle wurde ein Plattenturm zwischen die zwei gleich großen Kammern eines Systems gesetzt, deren Gesamtlänge 59 m und deren Inhalt 2700 cbm war. Vorher brannte man nie über 1500 kg Rohschwefel; nachher konnte man 2300 kg brennen. In einem anderen Falle, wo vier Kammern von 24 m Länge und 1020 cbm vorhanden waren, konnte man um 750 bis 900 kg Rohschwefel täglich mehr brennen. Es war also eine gewisse Verbesserung eingetreten, hauptsächlich dadurch, daß nunmehr die Fortsetzung des Prozesses bis in den Gay-Lussacturm vermieden wurde. Dies, wie in einem ähnlichen Falle, wo 800 bis 950 kg Mehrverbrauch an Schwefel stattfand, zeigte sich in Ersparnis an Salpeter. Die Türme mußten also zum Teil zur Verbesserung von Fehlern der früheren Anlage dienen; wo dies nicht nötig war, konnte man durch sie auf 45 Proz. Mehrproduktion kommen. Dabei stellte es sich heraus, daß eigentlich die Leistung der Türme nie erschöpft war,

denn die auf sie folgende Kammer hatte kaum etwas zu tun; man hätte also bei Vermehrung der Schwefelöfen, Vergrößerung der Leitungsröhren u. s. w. noch mehr leisten können. Doch nützt immerhin die letzte Kammer durch Abkühlung der Gase und Unterstützung der Arbeit des Gay-Lussacturmes. Zur Speisung der Plattentürme verwendet man am besten Säure von 38 bis 42° B.

Zum völligen Ersatze eines Gloverturms kann man natürlich Plattentürme nicht verwenden, da die unteren Platten sich durch Flugstaub verstopfen und beim Herunterwaschen desselben leicht springen würden. Wohl aber kann man oben in den Turm einige Platten mit 12 mm Löchern mit großem Vorteil einlegen (vergl. auch einen im 6. Kap. angeführten Fall). Besonders gut bewährt sich der Plattenturm als Ergänzung zum Gay-Lussacturm, wobei er auch die Kammerarbeit regelmäßiger gestaltet, besonders da, wo schroffe Wetteränderungen, Stürme u. s. w. vorkommen. Die von Niedenführ a. a. O. gemachten Vorschläge für Errichtung von Kammern mit Zwischentürmen erledigen sich durch seine neueren Arbeiten und das im 10. Kap. wiederzugebende vollständige Projekt.

Lüty (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 484) erörtert ebenfalls die Rolle der Plattentürme als Reaktionszwischentürme, unter Anführung der Ergebnisse aus 10 verschiedenen Fabriken, wo solche in Arbeit stehen, aus England, Schottland, Spanien, Rußland und Dänemark. Überall stellt sich eine große Ersparnis an Kammerraum ohne Mehrverbrauch an Salpeter heraus. Nach seinen Kostenanschlägen beträgt die Ersparnis an Kosten solcher gemischten Systeme gegenüber reinen Kammersystemen 35 Prozent, ungerechnet die geringere Bodenfläche.

Weiterhin (Chem. Ztg. 1897, Nr. 20) gibt Niedenführ praktische Ergebnisse aus zwei englischen Fabriken. Die eine derselben ersetzte ihre letzte Kammer von 1090 cbm durch einen Plattenturm von 256 Platten in 16 Lagen, ohne Verminderung der Produktion. Hier macht jede Platte in 24 Stunden 10,6 kg H_2SO_4 = 216,7 kg pro Kubikmeter des mit Platten gefüllten Raumes, d. h. etwa 100 mal so viel wie gewöhnliche Kammern. Die andere, mit sehr armen Gasen arbeitende Fabrik macht 88,3 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter Plattenraum.

Im folgenden kann ich durch die Güte von Herrn Niedenführ spezielle Anweisungen für die Errichtung von Plattentürmen geben, wobei ein Querschnitt von 20 Platten je 60 × 60 cm, in vier Reihen zu 5 Platten, angenommen ist.

Man macht gewöhnlich ein Ziegelfundament, jedoch kann man erforderlichenfalls den Turm auf den die Kammern umgebenden, natürlich gehörig zu stützenden Gang stellen. Zuerst errichtet man den Bleimantel mit seinem Holzgerüst und den Bleiboden. Auf den letzteren kommt eine kleine Mauer von 225 mm säurefesten Ziegeln ringsherum und ein entsprechender Mittelpfeiler. Auf diese Mauern kommt ein eiserner Rahmen aus einem oder mehreren (in diesem Falle sechs) Stücken; der Mittelpfeiler kommt dahin, wo vier der sechs Stücke zusammenstoßen. Dieser Rahmen wird mit Blei überzogen, wobei man die Fugen so anordnet, daß die obere, tragende Oberfläche

frei und glatt bleibt. Auf diesen Rahmen legt man die Steinzeugträger, Fig. 187 u. f. Eckstücke (Fig. 187) tragen eine Ecke der Platten; die

Fig. 187. Fig. 188.

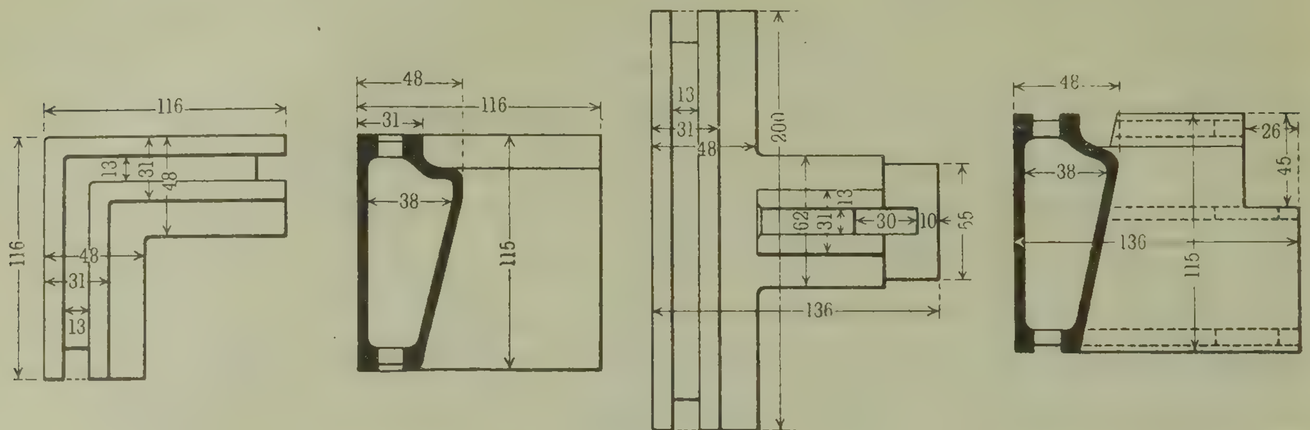
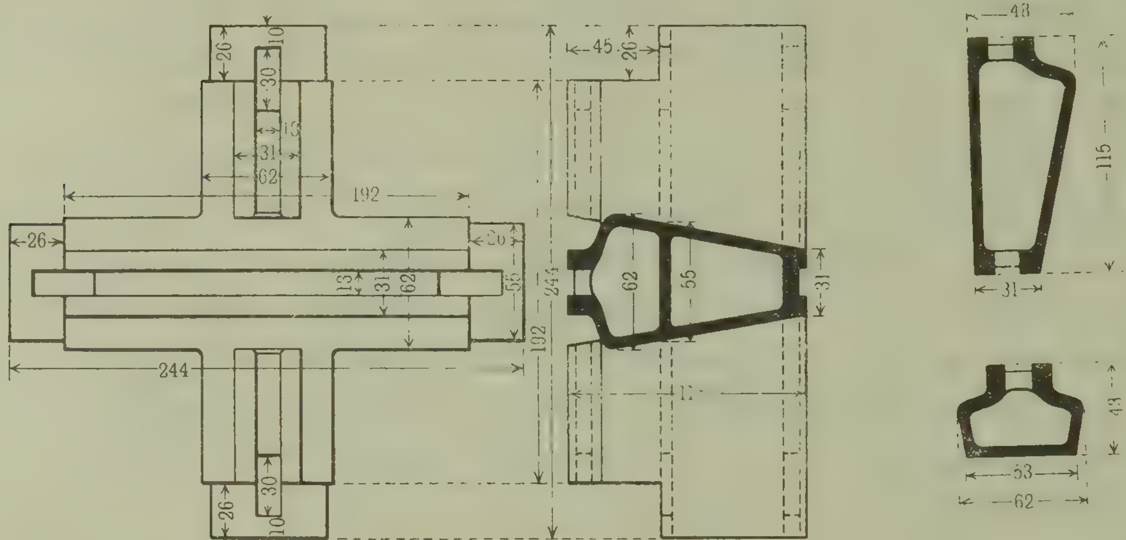


Fig. 189.



Mafsstab 1 : 6.

drei anderen Ecken werden von T-Stücken (Fig. 188) und Kreuzstücken (Fig. 189) getragen, zwischen denen Längsträger entlang den Bleiwänden

Fig. 190.

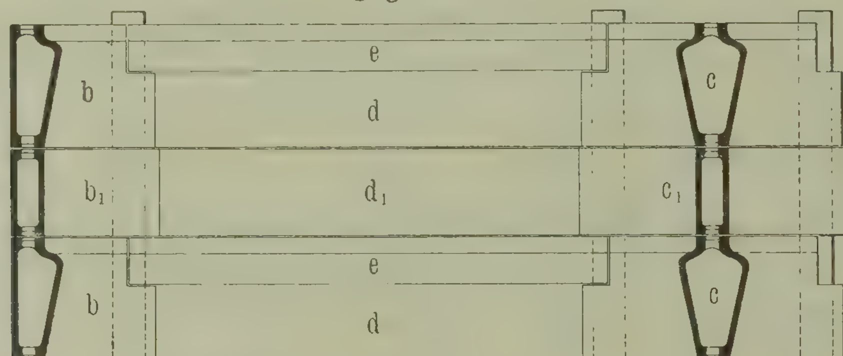
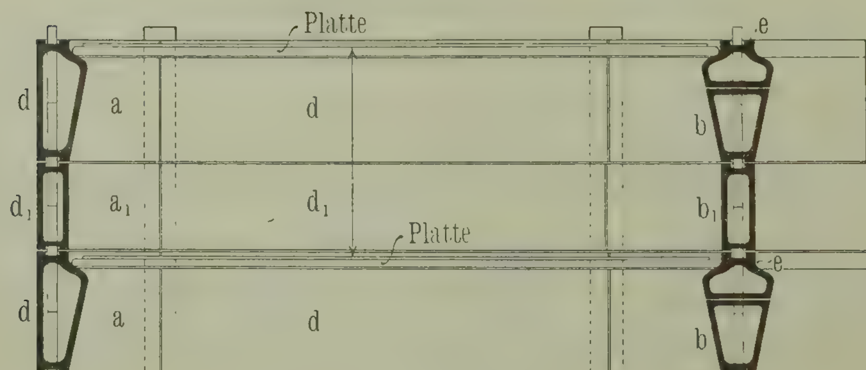


Fig. 191.



Mafsstab 1:12

des Turmes laufen. An passenden Orten eingesteckte Keile verhindern ein Ausweichen der Teile.

Auf die so hergestellten Rahmen werden nun die Platten gelegt und nach Verlegung einer Schicht kommen die den nächsten Rahmen bildenden Trägerstücke an die Reihe. Die Stücke Fig. 187 bis 189 sind so abgemessen, daß zwischen je zwei Lagen ein Abstand von 10 cm entsteht. Will man größere Abstände haben, so verwendet man unter den Stücken *a*, *b*, *c* andere Kreuz-, T- und Eckstücke *a'*, *b'*, *c'* von 8 cm Höhe (Fig. 190, 191). Je nach der Zahl der Schichten von Trägerstücken spricht man von einfachen, doppelten, dreifachen Abständen zwischen den Plattenschichten. Der in Rede stehende Turm hat unten 10 Schichten mit einfachen Abständen und darauf 6 Schichten mit doppelten Abständen. Die Decke besteht aus Blei und ist mit passender Speisevorrichtung versehen.

Wenn man Plattentürme bei schon bestehenden Kammersystemen anbringen will, so muß man natürlich die Stelle und die Höhe, auf der die Türme errichtet werden sollen, sowie ihre Abmessungen nach den vorhandenen Umständen einrichten, so daß es schwierig ist, allgemeine Regeln aufzustellen. Aber wo ein Neubau zu machen ist, liegen schon genügende Erfahrungen zur Annahme bestimmter Regeln vor.

Man kann nach Niedenführs jetziger Ansicht ein System ganz aus Plattentürmen, ohne Kammern, bauen, wenn man dafür Sorge trägt, daß die ersten Türme mit so wenig Zugverlust wie möglich arbeiten, und eine Wegführung der Reaktionswärme geschieht. Zu diesem Zwecke wird man die unmittelbar auf den Glover folgenden Reaktionstürme von größerem Querschnitt machen und sie mit sehr kräftigen Speisevorrichtungen versehen. Die letzten Türme müssen von geringerem Querschnitt als dem durch die ersten gehenden Gasvolum entsprechenden gemacht werden, um einen gewissen Druck auf die Gase auszuüben, und die Schichtenabstände müssen kleiner als bei den ersten Türmen genommen werden.

Die Horizontalquerschnitte kann man nach folgenden Regeln wählen:

In 24 Stunden zu verbrennender Schwefel	Zahl der Platten pro 1000 kg in 24 Stunden zu verbrennenden Schwefels, um die Kammern an verschiedenen Stellen des Systems zu ersetzen		
	Vorn	In der Mitte	Hinten
Bis 1000 kg	12	10	6
1000 bis 2500 kg	12—10	10—8	6—5
2500 „ 5000 „	10—6	8—5	5—4

Die Zahl der Lagen für eine gegebene Produktion berechnet sich wie folgt. Im ersten Drittel des Systems, wo die Lagen dreifache Abstände haben, wird jede Platte 10 bis 12 kg H_2SO_4 in 24 Stunden erzeugen; im zweiten Drittel, mit doppelten Abständen, 6 bis 8 kg H_2SO_4, im letzten Drittel, mit einfachen Abständen, 1,25 bis 2 kg H_2SO_4.

Ebenso wie es nicht richtig ist, ein Kammersystem aus einer einzigen Kammer herzustellen, was die Diffusion der inerten Rückstandsgase mit den tätigen befördert, so soll man auch nicht versuchen mit einem einzigen Turme zu arbeiten und soll vielmehr die Arbeit auf mehrere Türme verteilen.

Niedenführ gibt mir die Skizze Fig. 192 u. 193 für ein Projekt zu einem System von Reaktionstürmen ohne Kammern. Die Röstgase streichen durch *a* in den Vorturm *b*, und durch *c* in den Ventilator *d*, der sie durch *e* in den Denitrator *f* führt. Dieser Turm wird mit Nitrose und warmem Wasser oder verdünnter Säure in der Art gespeist, daß er Säure von 54° B. liefert. Hier wird auch die zum Ersatz der Versuche erforderliche Salpetersäure eingeführt. Der Turm ist wie ein Gloverturm ausgesetzt, am besten mit Schalen. Ein Teil der hier ablaufenden Säure dient zur Speisung von *b*. Der Denitrator ist nach der

Fig. 192.

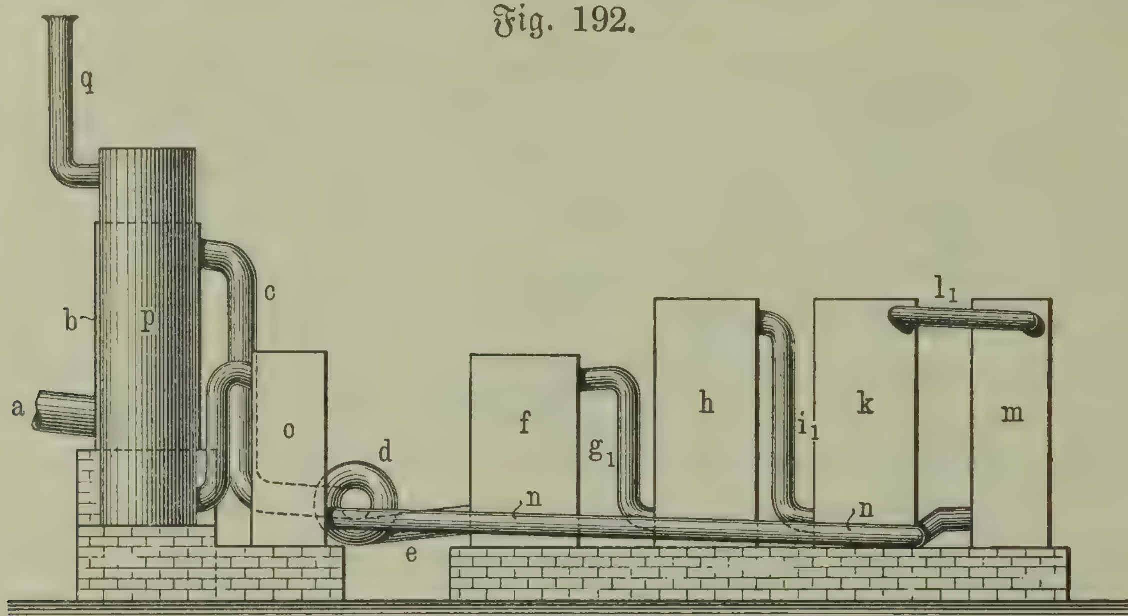
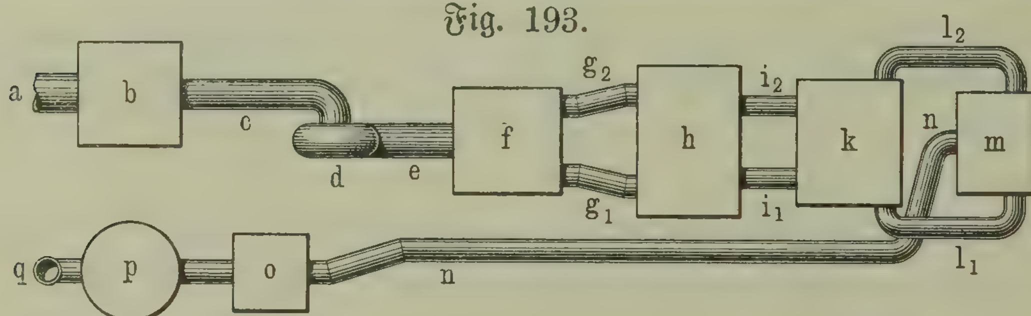


Fig. 193.



Art von Niedenführs Glovertürmen (6. Kap.) ausgesetzt, d. h. mit einem die Aussetzung unterbrechenden Gewölbe, behufs Reinigung des unteren Teiles, und mit genügend weiten Öffnungen zum Durchgang der Gase. Im Turm *b* wird die ihn speisende Säure konzentriert; die Gase werden gereinigt und teilweise abgekühlt, so daß man sie ohne Schwierigkeit durch den Ventilator gehen lassen kann. Sie bewirken dann in *f* die Denitrierung und gehen durch $g_1\,g_2$ zum ersten Plattenturme *h*. Die Röhren $g_1\,g_2$, wie auch die später kommenden Röhren $i_1\,i_2$ sind mit Dampfstrahlen versehen. Der Turm *h* ist mit 12 Lagen von je 24 Platten in dreifachen Abständen ausgesetzt, Turm *k* mit 18 Lagen von je 20 Platten in doppelten Abständen. Bei *h* und *k* treten die Gase unten ein und oben aus; aber im letzten Reaktionsturm *m* treten sie oben ein und unten durch *n* aus, was erfahrungsgemäß die beste Anordnung ist. Turm *m* hat 30 Lagen von je 12 Platten in einfachen Abständen. Die Gase gehen

jetzt in den ersten Gay-Lussac *o*, enthaltend 16 Lagen von je 9 Platten, dann in den zweiten Gay-Lussac, der mit Koks ausgesetzt ist, und schließlich durch *g* in die Atmosphäre.

Die aus dem ersten Gloverturm *b* kommende Säure wird durch einen Luftkühler von den meisten Verunreinigungen befreit.

Das im obigen beschriebene System dient zur Verarbeitung von 2500 kg Schwefel in 24 Stunden. Die Produktion der Säure verteilt sich wie folgt:

Turm *h*	288 Platten zu	10	kg H_2SO_4	=	3168 kg	H_2SO_4
„ *k*	360 „ „	7	„ „	=	2520 „	„
„ *m*	360 „ „	1,75	„ „	=	630 „	„
Glover- und Gay-Lussactürme	. . . . .				882 „	„
					7200 kg	H_2SO_4

Dieselbe Produktion kann man durch die in Fig. 194 u. 195 von Niedenführ skizzierte Kombination von Kammern und Plattentürmen erzielen.

Fig. 194.

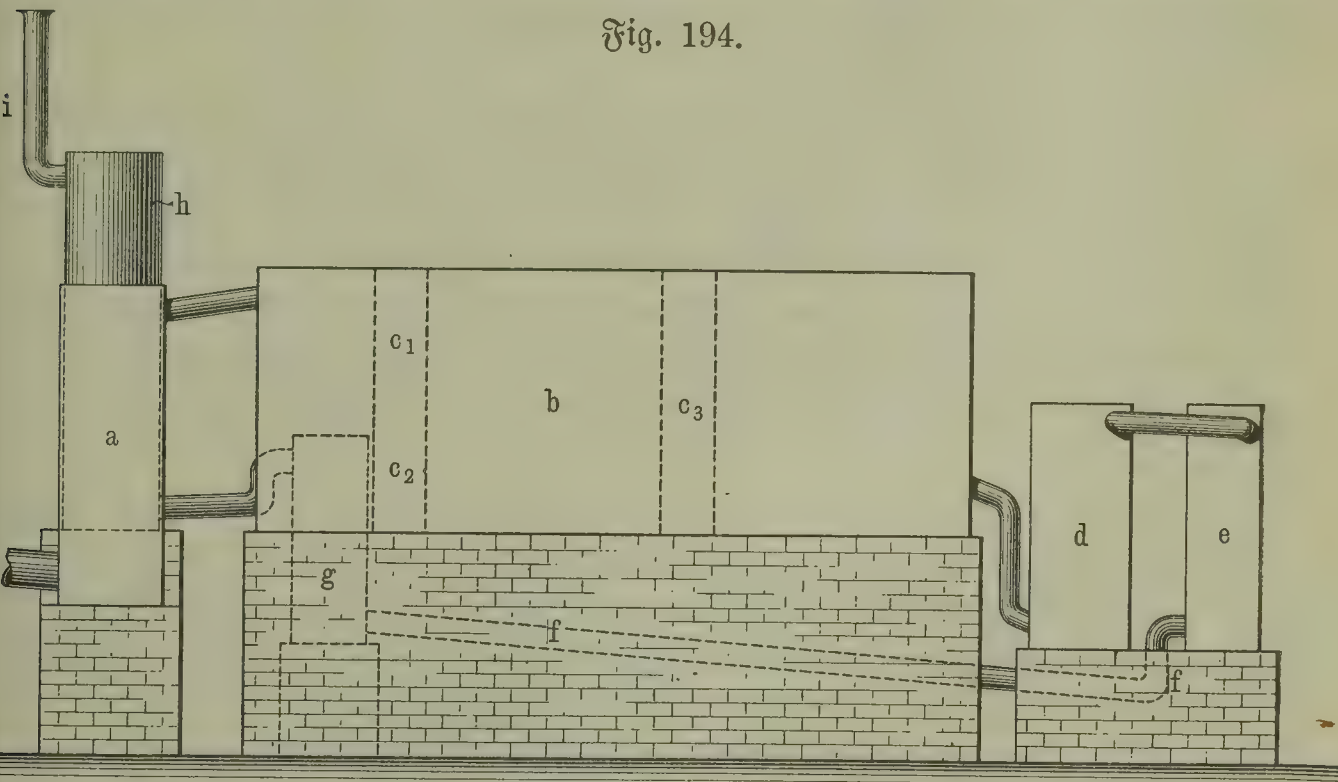
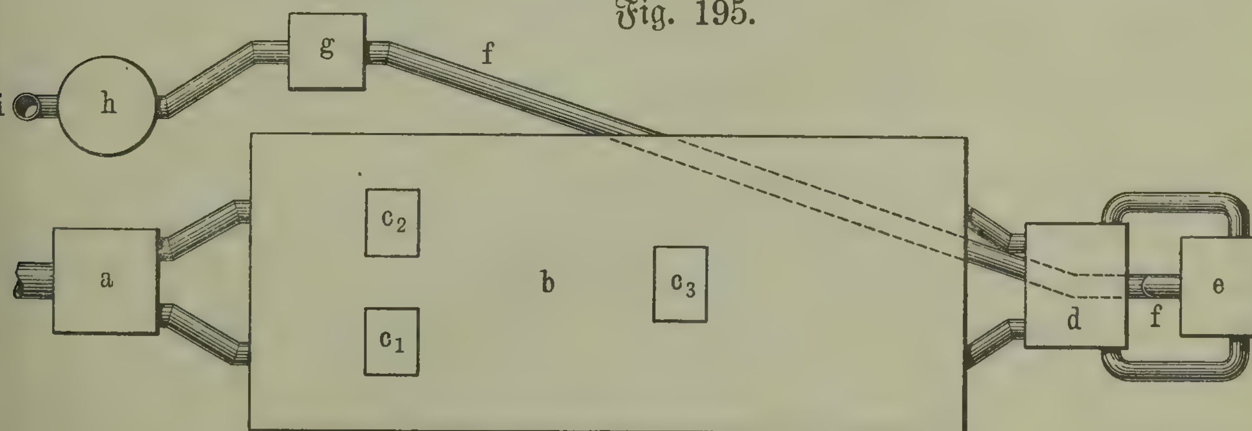


Fig. 195.



Aus dem Gloverturm *a* streichen die Gase in die Bleikammer *b* = 1064 cbm, mit Luftkühlungsschächten c_1, c_2, c_3 (vergl. S. 418). In diesem Falle braucht man keine Ventilation, wenn nur die Gase genug Auftrieb von den Röstöfen in den Gloverturm und aus diesem in die Kammer *b* haben. Nun kommen die

Plattentürme *d* und *e*. Diese, wie auch den Turm *a*, kann man niedriger stellen, was der Arbeit nur zum Vorteil gereicht. Turm *d* bekommt 20 Lagen zu je 20 Platten in doppelten Abständen, Turm *e* 30 Lagen zu 12 Platten in einfachen Abständen. Bei *e* treten die Gase oben ein und unten aus und dann durch *f* in den ersten Gay-Lussac-Plattenturm *g*, in den Koks-Gay-Lussac *h* und durch *i* in die Atmosphäre. Die Produktion verteilt sich wie folgt:

Kammer *b* 1064 cbm zu 2,75 kg	2926 kg H_2SO_4
Turm *d* 400 Platten „ 7 „	2800 „ „
„ *e* 360 „ „ 1,75 „	630 „ „
Glover- und Gay-Lussactürme	844 „ „
	7200 kg H_2SO_4

In ähnlicher Weise kann man größere Systeme aus einer Kammer und einer passenden Anzahl von Plattentürmen konstruieren. Niedenführ würde selbst für das größte System nur zwei Kammern anwenden, dazwischen einen sehr breiten Plattenturm mit großen Plattenabständen, und hinter die zweite Kammer alle übrigen Plattentürme.

Um bei schon vorhandenen Systemen behufs Vermehrung der Produktion Plattentürme einzufügen, muß man die Bedingungen jedes Einzelfalles im Lichte der bisher gewonnenen Erfahrungen kritisch studieren. Gewöhnlich wird man die Türme am besten hinter die letzte Kammer stellen. Den Horizontalquerschnitt der Türme kann man nach den S. 432 gegebenen Regeln berechnen, und zwar meist aus der letzten Spalte, bei sehr großen Systemen aus der zweiten und dritten Spalte; bei gutem Zuge mit einfachen oder doppelten Plattenabständen.

Wenn jedoch Plattentürme zwischen schon bestehenden Kammern aufgestellt werden sollen, so muß man alle Bedingungen des Systems an der Hand der damit gewonnenen Erfahrungen sorgfältig erwägen. Jedenfalls soll man bei großen Systemen die Türme nicht hinter die erste, sondern zwischen die hinteren Kammern stellen. Die Horizontalschnitte, die Plätze im System u. s. w. muß man nach den oben gegebenen Regeln berechnen. Wenn man z. B. in einem System von vier Kammern einen Turm zwischen Nr. I und II stellen wollte, so würden die drei letzten Kammern zu wenig Arbeit tun. Man wird ihn daher viel besser zwischen Nr. III u. IV, oder hinter Nr. IV stellen.

Nach Niedenführs Ansicht gestattet die große Ersparnis an Anlagekosten bei diesen Verbesserungen des Bleikammerprozesses selbst den günstigsten Kontaktverfahren keine Konkurrenz mit dem ersteren bis zu 60° B.; erst bei höheren Konzentrationen kommt ein Vorteil für die letzteren heraus.

Im zehnten Kapitel wird eine genauere Zeichnung und sonstige Einzelnheiten über ein nach diesen Prinzipien zu bauendes Kammersystem gegeben werden.

Eine sehr instruktive Anlage wurde von Niedenführ in der Lazyhütte in Oberschlesien gemacht. Ursprünglich bestand das dortige System aus vier Kammern von zusammen 7110 cbm und drei Glovertürmen, von denen immer

Beobachtungsstelle	Vor Aufstellung des Ventilators (Sept. und Okt.)		Nach Aufstellung des Ventilators (November und Dezember)			
			Ehe die Regelung vollständig war		Nach richtiger Regelung des Zuges	
	Druck mm Wasser	Temp. °C.	Druck mm Wasser	Temp. °C.	Druck mm Wasser	Temp. °C.
Gasrohr zwischen Kammer I und II	+1,6	90	+1,0	104	+1,9	91,0
Gasrohr zwischen Kammer II und III	+1,1	69	+0,2	86	+0,5	73,5
Gasrohr zwischen Kammer III und IV	+0,75	54	—1,0	—	—0,5	60,0
Gasrohr zwischen Kammer IV und Turm I	+0,6	—	—3,8	—	—4,3	—
Gasrohr zwischen Turm I und II	—0,9	—	—5,0	—	—5,8	—
Gasrohr zwischen Turm II und III	—1,6	—	—6,2	—	—7,1	—
Gasrohr zwischen Turm II und IV (Gay-Lussac) . .	—3,6	38	+7,4	—	+7,4	30,0
Gasrohr zwischen Turm IV und Koksturm	—4,5	—	+4,8	—	+4,0	—
Gasrohr zwischen Turm, Koks, Gay-Lussac und Kamin .	—9,4	—	—1,4	—	—5,0	—

zwei zusammen arbeiteten. Im Jahre 1900 produzierte dieses System, mit Blende als Rohmaterial und forcierter Arbeit, im Durchschnitt 25 580 kg Säure 50° B. in 24 Stunden, unter Verbrauch von 3,03 Tln. Salpetersäure 36° B. auf 100 Schwefelsäure. 1901 wurden vier Plattentürme hinter der letzten Kammer gebaut, nämlich Nr. I mit 12 Lagen zu 20 Platten in doppelten Abständen; Nr. II mit 16 Lagen zu 20 Platten, teils einfache, teils doppelte Abstände; Nr. III mit 25 Lagen zu 16 Platten in einfachen Abständen; Nr. IV als Vor-Gay-Lussac mit 18 Lagen zu 25 Platten in einfachen Abständen. Die Produktion stieg jetzt auf 36 450 kg Säure von 50° B. mit Verbrauch von 1,90 Proz. Salpetersäure 36° B. auf die Schwefelsäure. Augenscheinlich arbeitete das System noch mit voller Leistungsfähigkeit, aber da nicht genügend Zug vorhanden war, so wurde hinter Turm III ein Ventilator eingeschaltet. Die Produktion stieg sofort, aber während einigen Tagen auch der Salpetersäureverbrauch (auf 4,76 Proz. 36° B. auf 100 Schwefelsäure). Nach einer Anzahl von Versuchen hatte man den Zug geregelt, jedoch noch nicht ganz vollständig, da man zum Betrieb des Ventilators nur eine temporäre Kraftquelle verwenden konnte, welche bei erster Gelegenheit durch eine bessere Maschine ersetzt werden soll. Jetzt stieg die Produktion auf 44 600 kg Säure von 50° B. mit nur 1,7 Proz. Verbrauch an Salpetersäure von 36° B.

Für oberschlesische Erze ist dies ein vorzügliches Resultat, sowohl in Bezug auf Säureproduktion, wie auf Salpetersäureverbrauch.

Die a. v. S. verzeichneten Temperatur- und Druckmessungen wurden nach Errichtung der Türme in drei verschiedenen Zeitabschnitten gemacht, nämlich vor und nach Verbesserung des Zuges durch den Ventilator. Sie werden hier angeführt, um zu zeigen, wie jene Größen durch diese Änderung beeinflußt wurden, obwohl wir erst später im allgemeinen auf die Regelung der Temperatur und des Zuges in Kammersystemen eingehen werden.

Anderweitige, nach dem Plattenturmprinzip konstruierte Apparate.

Nachdem der Erfolg des im Plattenturmprinzip verkörperten Prinzips vollständig festgestellt worden war, versuchten natürlich auch andere Erfinder mit mehr oder weniger Glück denselben Erfolg durch anderweitige, nicht unter die Patente von Lunge und Rohrmann fallende Mittel zu erreichen. Dies war um so natürlicher, als der Preis der „Platten" und der dazu gehörigen Trägerstücke infolge der großen, bei ihrer Fabrikation zu überwindenden Schwierigkeiten anfangs ziemlich hoch war. Seit Überwindung aller Fabrikationsschwierigkeiten ist der Preis der Platten so stark gesunken, daß die meisten Nachahmungen keinen ökonomischen Vorteil mehr gewähren, abgesehen von ihrer geringeren Leistung. Auch diejenigen Erfindungen, die auf die Erzielung eines geringeren Zughemmnisses das Hauptgewicht legen, haben seit Einführung von mechanischen Zugbeförderungsmitteln (vergl. S. 433 und später) keinen Zweck mehr. Immerhin sollen hier alle irgend wichtigeren derselben aufgeführt werden.

Hacker und Gilchrist (Engl. Pat. Nr. 15 895, S. 1893) wollen nach demselben Prinzip wie bei dem „Plattenturme" verfahren, wobei sie sich direkt auf meine Theorie berufen. Statt der aus Steinzeug nach geometrischen Prinzipien hergestellten Lunge-Rohrmannschen Platten zur Verteilung der Gase der flüssigen Säure und des Säurenebels wenden sie eine Anzahl von horizontalen, gegeneinander versetzten Bleiröhren an, welche von einer Seitenwand des Turmes zur anderen durchlaufen. Die Türme werden von oben mit Wasser oder Schwefelsäure berieselt. Durch die Röhren wird kalte Luft durchgesogen oder geblasen. Ausführlichere Mitteilungen über dieses System finden sich in einem Vortrage in dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 1142, bei dessen Diskussion die Vorteile dieser Einrichtung in Zweifel gezogen wurden. Dies ist jedoch nicht gerechtfertigt, wie die Einführung dieser „Röhrentürme" in einer ganzen Anzahl von amerikanischen Fabriken erweist. Sie können unmöglich ebensoviel wie Plattentürme von der gleichen Größe leisten, werden aber jedenfalls günstig wirken. Eine Mitteilung darüber in Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, p. 461 führt einige Verbesserungen dieser Türme an. Gerade der Erfolg dieser Art von Zwischentürmen ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Prinzipien, die mich zur Anwendung der „Plattentürme" als Zwischentürme geführt haben, wovon die „Röhrentürme" eine allerdings in jeder Be-

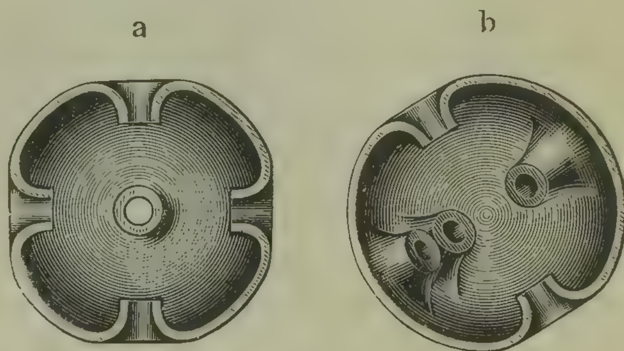
ziehung unvollkommene Nachahmung vorstellen, die im Gegensatz zu Steinzeug aus einem vergänglichen Materiale besteht.

Benker (Franz. Pat. Nr. 238 872) stellt zwischen die Kammern Türme aus Blei von etwa 1,50 m Durchmesser und 6 bis 8 m hoch, gefüllt mit Tonröhren von 10 cm Dicke und 8 bis 10 cm Höhe. Sie werden mit Nitrose vom Gay-Lussac berieselt und empfangen unten einen Dampfstrahl. Die Stärke der ausfließenden Säure wird auf 52 bis 55° B. reguliert; sie soll immer noch ein wenig Salpetergehalt zeigen, um zu weitgehende Reduktion zu vermeiden. Man stellt einen solchen Turm hinter die erste Kammer, die groß genug sein muß, um sämtlichen vom Gloverturm kommenden Wasserdampf zu verbrauchen; ein anderer kommt zwischen die zweite und dritte Kammer.

Man vergleiche auch im 12. Kapitel die Versuche zu vollständiger Ersetzung der Bleikammern durch nach ähnlichen Prinzipien gebaute Apparate.

Guttmann (D. R. P. Nr. 91 815) empfiehlt zur Aussetzung von Reaktionstürmen durchlöcherte kugelförmige Körper aus Steinzeug, Glas oder Metall, wie in Fig. 196 gezeigt. Die Durchbohrungen setzen sich in kurze Röhren fest, welche in das Innere der Kugel hineinragen. Diese Körper kann man auch inwendig und auswendig mit Rippen versehen, um die wirksame Oberfläche zu vergrößern. Sie lassen sich ohne weitere Sorgfalt in den Turm einsetzen. Die Flüssigkeit läuft sowohl inwendig wie auswendig herab und die Gase werden sehr gut gemischt. Niedenführ wendet gegen diese Guttmannschen Hohlkugeln und ähnliche Körper ein, daß zunächst schon beim Einfüllen in den Turm viele der Öffnungen verschlossen werden, und zweitens, daß das Gas sicherlich den leichteren Weg um die Kugeln herum nehmen wird, statt sich mit vermehrter Reibung in das Innere der Kugeln zu zwängen; was sich einmal im Innern der Kugel befindet, wird lange Zeit darin verharren, ohne an den Reaktionen teilzunehmen.

Fig. 196.



Ein anderer Reaktionsapparat sind die Bettenhauser „Kegeltürme“, ausgesetzt mit schwach konischen, unten offenen und oben eingedrückten Tonkörpern. Niedenführ (Chem. Zeit. 1897, Nr. 20) zeigt, daß sie die Gase viel weniger gut als die Lunge-Rohrmannschen Platten verteilen, daß sie viel weniger mit Säure bedeckte Oberfläche haben und daß der Hohlraum ganz schädlich ist, weil die Gase dort stagnieren müssen. Ganz ähnlich werden diese Türme von Lüty (ebend.) beurteilt. Wir werden ihnen übrigens im 6. und 12. Kap. wieder begegnen.

Die letzte Folgerung aus diesen Versuchen zur Verringerung des Reaktionsraumes ist die völlige Abschaffung der gewöhnlichen Bleikammern. Prinzipiell kann man dies nicht als irrationell oder unmöglich hinstellen, und es ist auch in der Tat öfters versucht oder angeregt worden, sowohl früher (S. 417) als auch neuerdings (S. 433), seitdem der Erfolg der

Plattentürme erwiesen hat, daß zur Durchführung des Prozesses keineswegs die ungeheuren Räume der gewöhnlichen Bleikammern gebraucht werden. Wir werden auf diese Sache im 12. Kapitel zurückkommen; hier möchte ich nur darauf hinweisen, daß nach meiner Ansicht (S. 427) für den Anfang des Prozesses, also gleich hinter dem Gloverturme, doch wohl eine gewöhnliche Bleikammer der billigste Apparat ist, dem aber eine Anzahl von Reaktionstürmen, vielleicht auch noch eine oder zwei kleine Bleikammern, folgen sollte. Aber das letzte Wort in dieser Sache ist noch nicht gesprochen; obwohl bis jetzt die Fabrikation der Schwefelsäure ohne Bleikammern ausschließlich in Reaktionstürmen noch keinen ökonomischen Erfolg gehabt hat, so wird dies doch vielleicht in Zukunft möglich sein.

Hilfsapparate der Bleikammern.

Jedes Kammersystem muß außer den Bleikammern selbst eine Anzahl von Hilfsapparaten enthalten, welche zum Teil zu ihrem Betriebe absolut notwendig sind, zum Teil zu dessen chemischer und technischer Kontrolle dienen; die letzteren wollen wir als Nebenapparate der Bleikammern bezeichnen. Von den eigentlichen, notwendigen Hilfsapparaten sind die folgenden wesentlich: diejenigen zur Einführung der Salpetersäure, zu der des Wasserdampfes (resp. Wassers) und zur Hervorbringung des nötigen Zuges. Dazu kommt noch der Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Gase u. s. w., welcher aber im Zusammenhange für sich im 6. Kapitel beschrieben werden soll, schon deshalb, weil er bei manchen (namentlich kleinen) Fabriken selbst heute noch nicht immer gefunden wird.

Die Nebenapparate der Bleikammern

bestehen aus folgenden Stücken:

Abflußvorrichtung für die Säure. Man bringt nie an den Kammern selbst Hähne an, die sich allerdings aus Hartblei (4 oder 5 Blei auf 1 Antimon) ganz gut machen lassen, aber erstens sich zu leicht mit Bleisulfat verstopfen und zweitens Schwierigkeiten verursachen, wenn die Verbindungsstelle undicht wird u. s. w. Am besten bringt man neben der Kammer einen runden oder eckigen, oben offenen Bleikasten von derselben Höhe wie das „Schiff" des Kammerbodens an, und verbindet diesen Kasten am oder dicht über dem Boden mit der Kammer durch ein weites Rohr; oder man lötet auch nur ein entsprechendes Stück an die Kammer an, wie es Fig. 197 (a. f. S.) bei *c* zeigt, und läßt zur Verbindung unten einen Schlitz. An dem zweiten Kasten kann sich dann ein Hahn befinden; häufiger aber, wie die Figur es zeigt, trägt er in seinem Boden einen Ventilsitz von Hartblei *a*, in welchen ein konischer Stöpsel aus demselben Metall mit eisernem überbleitem Griff paßt (*b*). Unten an den Ventilsitz ist das Abzugsrohr *d* entweder direkt angelötet oder durch einen

offenen Trichter angefügt; letzteres gestattet zwar den Abfluß besser zu beobachten, führt aber bei irgend welcher Verstopfung zum Überlaufen. Man kann auch, wie es Fig. 198 zeigt, einen Bleiheber anwenden, an den unten zwei Becher *a a* angelötet sind, die ihn immer voll halten, so daß er in Tätigkeit tritt, sobald man einen seiner Schenkel in die Säure einsetzt. Man läßt ihn dann mit dem zweiten Schenkel in einen großen Trichter des Ablaufrohres *b* münden.

Fig. 197.

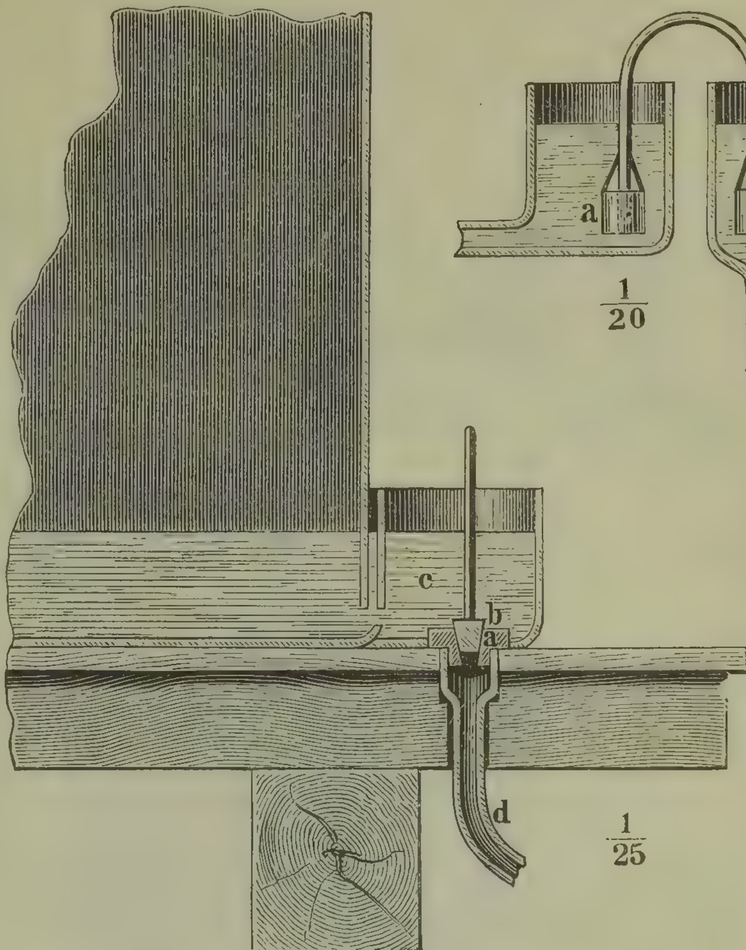
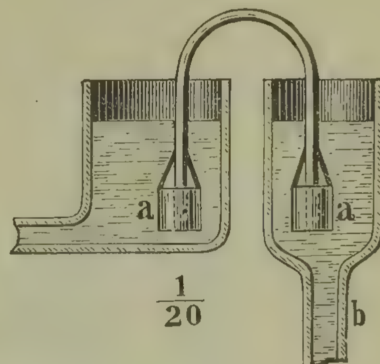
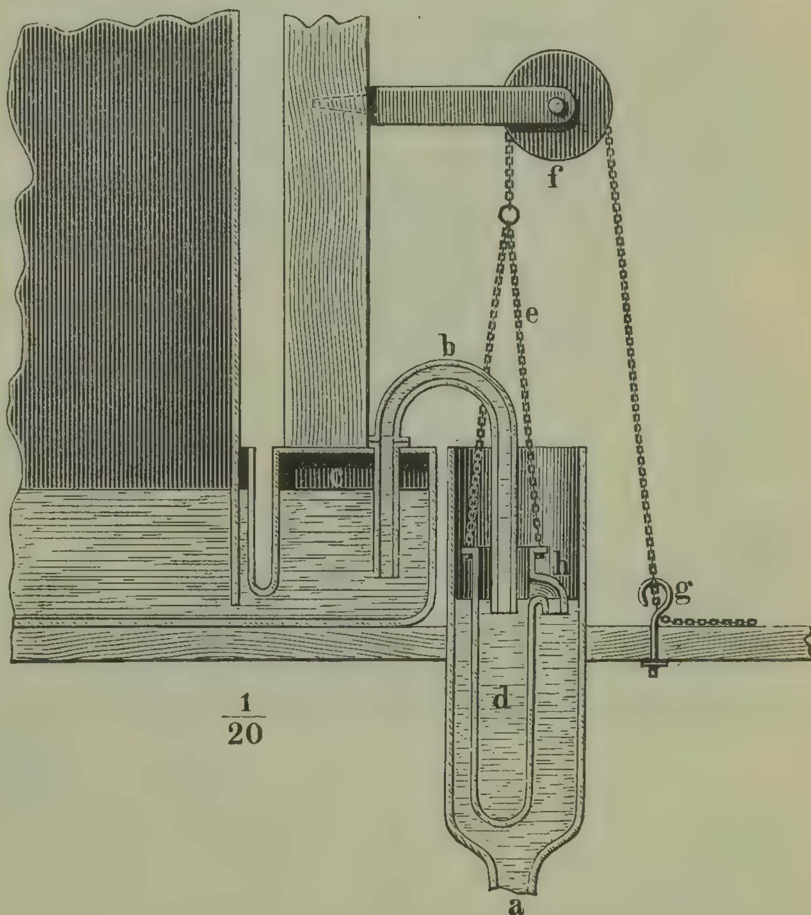


Fig. 198.



Das einfachste, aber durchaus nicht schlechte Verfahren ist folgendes. Man lötet ein kurzes Stück dickwandiges Bleirohr an die Kammer und macht die Verbindung durch Umgießen mit Blei recht stark. Dieses Rohr endigt über dem Trichter des Ablaufrohres und ist durch einen guten Kautschukstopfen verschlossen. Der Arbeiter nimmt diesen mit der Hand heraus und steckt ihn später ebenso wieder ein, worauf er sich in einem dabei stehenden Wassereimer sofort die Säure von den Händen abwäscht.

Fig. 199.



Eine sehr gute Einrichtung ist folgende. Der Trichter des Ablaufrohres *a* ist verlängert, wie es Fig. 199 zeigt. Der Heber *b* ist in dem Gefäße *c*, das mit der Bodensäure kommuniziert, oder auch hinter dem Kammeraufstand selbst fest angebracht. Dagegen ist ein unten geschlossener Cylinder *d*, welcher den längeren Heberschenkel einfaßt, so aufgehängt, daß man ihn mit

der Kette *e* über die Rolle *f* beliebig auf= und niederziehen und vermittelst Einhakens in den Haken *g* an jeder Stelle festhalten kann. Der Cylinder *d* bildet einfach eine Verlängerung des äußeren Schenkels von *b*; wenn er ganz hinaufgezogen wird, so daß sein Überlaufrohr *h* über das Niveau der Säure in *c* kommt, so wird er aufhören zu laufen; aber wenn *h* unter dieses Niveau kommt, wird der Heber sofort anfangen zu laufen, und zwar um so schneller, je tiefer man *d* herabläßt. Diese Einrichtung gewährt die Möglichkeit, mit aller Reinlichkeit zu arbeiten und den Säureabfluß beliebig schneller oder langsamer erfolgen zu lassen.

Fig. 200.

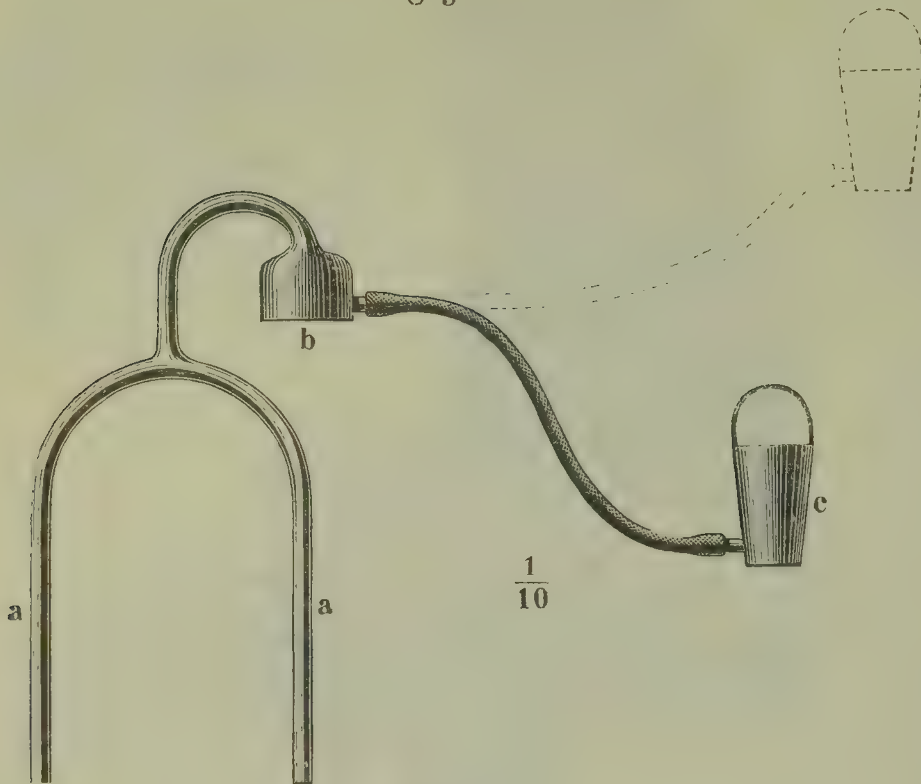


Fig. 201.

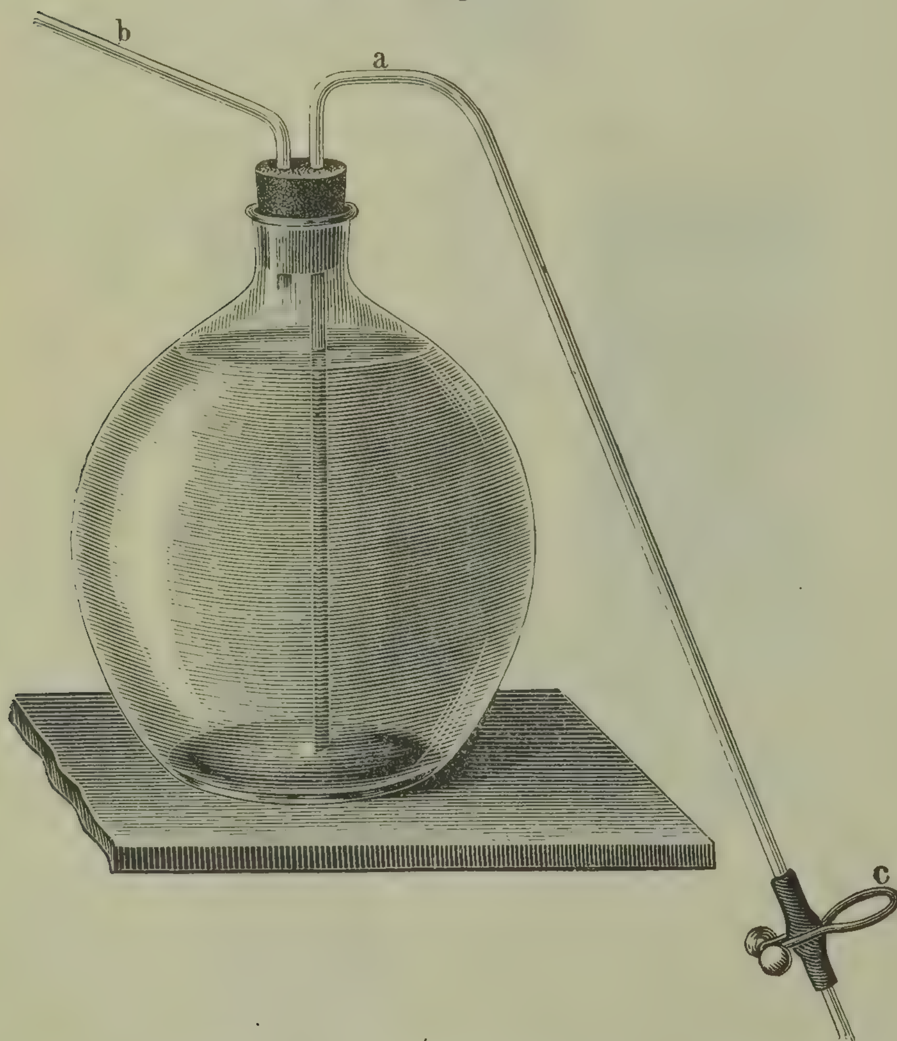


Fig. 200 zeigt einen Heber, der für heiße Säuren und dergleichen dienlich ist, um an verschiedenen Orten in der Fabrik gebraucht zu werden. An den Scheitel des Hebers *a a* ist durch ein gebogenes Rohr das geschlossene Bleigefäß *a* angesetzt, welches durch einen Gummischlauch mit dem offenen Gefäße *c* in Verbindung steht. Man füllt letzteres mit Säure, hebt es in die punktierte Stellung, worauf sich erst das Gefäß *b* und dann der Heber *a* füllt, und senkt *c* nieder, worauf der Heber zu laufen anfängt, indem etwas Säure aus *b* nach *c* zurück=

läuft und so eine Luftverdünnung in *a a* entsteht. — Wir wollen hier auch die besten Einrichtungen zur Ansetzung von Hebern in Glasballons oder anderen Gefäßen mit ätzenden Flüssigkeiten beschreiben. Das einfachste und wirksamste Verfahren ist das in Fig. 201 (a. v. S.) gezeigte. Ein gläserner oder bleierner Heber *a* ist durch einen guten Kautschukstopfen gesteckt, den man stark konisch wählt, damit er auf Flaschen von sehr verschieden weiter Mündung paßt; durch denselben Stopfen geht ein kurzes Rohr *b* hindurch. Der Heber kann mit einem Hahn *c* versehen sein oder auch nicht. Man sieht sofort, daß durch Einblasen in *b* der Heber *a* in Tätigkeit gesetzt werden wird. Um ihn außer Tätigkeit zu setzen, schließt man den Hahn *c*, oder, wenn kein solcher vorhanden ist, durch Lüpfen des Stopfens, oder durch Öffnen eines dritten in demselben zu diesem Zwecke vorhandenen Loches. Wenn, wie dies sehr häufig der Fall ist, der Hals der Säureballons eine zu unregelmäßige Gestalt hat, als daß der Stopfen luftdicht schließen könnte, so hilft man mit feuchtem Ton nach, und im Notfalle kann ein Klumpen Ton den ganzen Kautschukstopfen ersetzen.

Fig. 202.



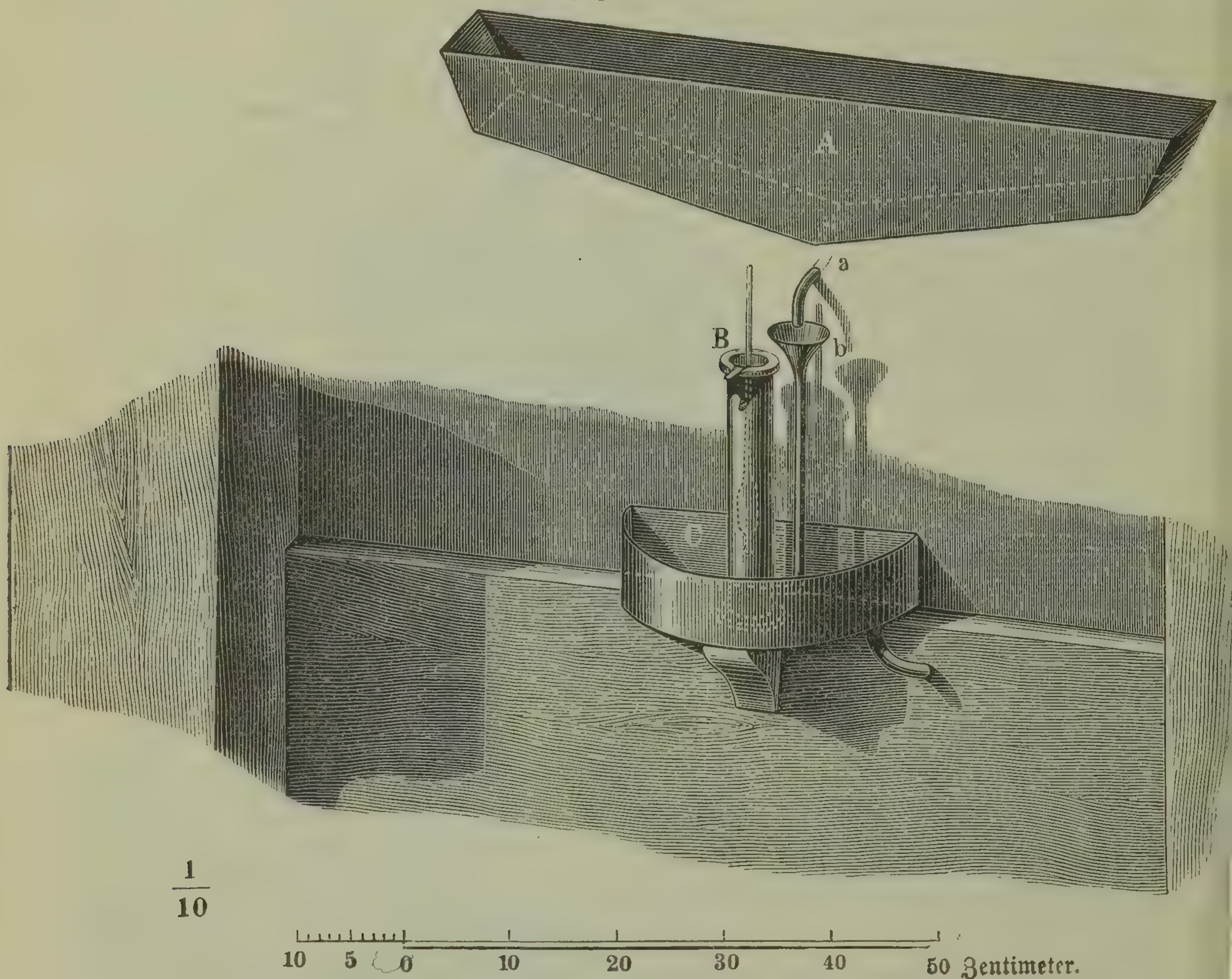
Der Heber von Bode und Wimpf (Deutsch. Pat. Nr. 23794; Chem. Zeit. 1885, S. 907; Verbesserungen in Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 522) beruht auf einem ähnlichen Prinzip, mit Hinzunahme eines Kugelventils zum Ansetzen und Abstellen des Hebers. Diese Konstruktion scheint sich besonders gut für Salpetersäure zu eignen. Auch Alisch (Deutsch. Pat. Nr. 9133), Laudel (ebend. Nr. 9307), J. P. y More (ebend. Nr. 28721), Opländer (ebend. Nr. 30622), F. Starck (ebend. Nr. 57723) u. a. haben verschiedene Arten von Hebern konstruiert. De Hemptinne hat eine Broschüre geschrieben, in welcher er eine Menge Heber bis zu ihren Erfindern zurückverfolgt; viel Neues ist nicht dabei.

Hier wollen wir auch gleich Pratts „Carboy-Emptier" (verkauft von J. J. Griffin & Son, London) anführen, Fig. 202.

J. Cortin in Newcastle-upon-Tyne fabriziert nicht-rotierende Säureventile aus einer besonderen Hartbleimischung, wobei der Ventilkörper, ohne sich umzudrehen, senkrecht aus seinem Sitz gehoben wird und in diesen zurückfällt, so daß keine Reibung und daher auch sehr wenig Abnutzung stattfindet.

Säuretische (Tropfensammler) werden in den Kammern aufgestellt, um an der Menge, Stärke und an dem Salpetergehalt der sich darin verdichtenden Säure den Kammergang erkennen zu können. Sie werden in sehr verschiedener Weise ausgeführt; die von Schwarzenberg gegebene Zeichnung versinnlicht sie sehr gut, siehe Fig. 203. *A* ist ein Bleigefäß, welches ähnlich wie ein Wandkorb im Inneren der Bleikammer, etwa 0,85 m über dem Boden, angebracht und an der Wand festgelötet ist. Die in diesem Gefäße aufgefangene Säure fließt durch das Abzugsrohr *a*, welches die Wand der Bleikammer durchbricht und daran verlötet ist, in das cylindrische Bleigefäß *B*, in dem sich ein Aräometer befindet. Letzteres Gefäß ist nahe über seinem Boden mit dem seitlichen Ansatzrohre *b* versehen, welches höher als *B* ist und oben mit einem Trichter endigt, in den die Säure einfließt. Infolge des hydrostatischen Druckes

Fig. 203.



fließt also die Säure fortwährend unten in das Gefäß *B* ein und oben durch eine kleine Schnauze wieder heraus, und gelangt in den Behälter *C*, aus welchem sie durch ein kleines Rohr in die Bleikammer zurückgeführt wird. Je länger der Trog *A* ist, desto öfter erneuert sich die Säure in *B*, so daß man sicherere Anzeigen erhält.

An den meisten Orten werden die Cylinder *B* viel zu groß genommen, und erneuert sich daher deren Inhalt viel zu langsam, um plötzliche Änderungen in dem Prozesse erkennen zu können. Weitaus vorzuziehen sind sehr kleine,

etwa 20 ccm fassende, starkwandige Cylinder aus Glas oder Blei, im übrigen ganz von der in Fig. 203 gezeigten Gestalt, also mit seitlichem Einflußrohr. Dazu gehören entsprechend kleine Aräometerspindeln, welche nur einige wenige (etwa 10) Baumésche oder Densimetergrade enthalten und daher genau genug sind. Diese Einrichtung, welche ich u. a. in der „Hermania“ zu Schönebeck gesehen habe, bewirkt, daß der Inhalt der Tropfgläser sich etwa alle 10 Minuten vollständig erneuert, was gewiß eine sicherere Beurteilung des Kammerganges, als die gewöhnlichen großen Cylinder, gestattet.

In vielen Fabriken befinden sich außerdem S-förmige Abtropfröhrchen in den Verbindungsröhren zwischen den Kammern, zu gleichem Zwecke wie die der Säuretische.

An anderen Orten traut man dem an die Wand der Kammer angelöteten Säuretische nicht, sondern stellt solche Tische (horizontal oder nach Art eines Regenmessers) in einiger Entfernung von der Wand innerhalb der Kammer auf; der Tisch ruht dann auf von Bleiröhren gebildeten Füßen, oder auf einem

Fig. 204.

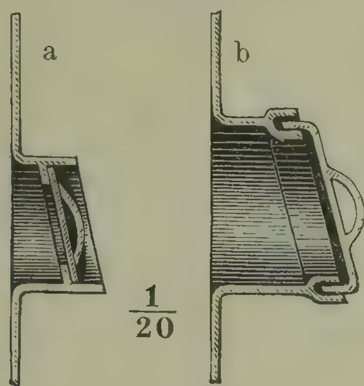
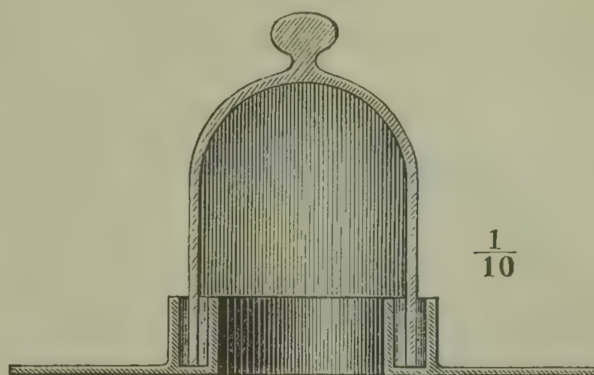


Fig. 205.



Untersatze von hart gebranntem Ton u. dergl., um ihn über das höchste Niveau der Säure zu erheben, und hat einen durch die Kammerwand nach außen gehenden Ablauf. In manchen Fabriken (z. B. zu Außig) sind beiderlei Säuretische nebeneinander vorhanden, und man bemerkt daselbst, daß der Wandtisch stets zu 2 bis 3° B. schwächere Säure als der Innentisch gibt; augenscheinlich, weil an der Wand sich mehr Wasserdampf im Verhältnis zur Schwefelsäure kondensiert.

Zum Entnehmen von Proben aus der Bodensäure selbst ist gewöhnlich an einer Stelle der Kammer eine Nische durch Zurückbiegen des unteren Seitenrandes angebracht. Um ganz sicher zu gehen, nehmen manche die Proben direkt aus der Kammer durch ein kleines, zu diesem Zwecke besonders angebrachtes Mannloch, daß jedesmal mit feuchtem Ton u. dergl. gedichtet wird; dabei entweicht freilich etwas Gas, aber man läuft nicht die Gefahr, wie in der Nische, stagnierende Säure zu bekommen. Ein solches Mannloch mit seinem Deckel ist in Fig. 204 a im Durchschnitt gezeichnet, und genau ebenso können auch die großen Mannlöcher konstruiert werden. Man gibt den Deckeln wohl auch einen umgebogenen Rand, und läßt sie in eine mit feuchtem Ton gefüllte Nut des Mannlochumfanges eingreifen (Fig. 204 b). Bei größeren Kammern bringt man mehrere Säuretische, Mannlöcher u. s. w. an.

Zum Probeziehen selbst wendet man einen Stechheber von Blei oder Glas an, den man langsam und gleichförmig einsenkt, um möglichst alle Schichten

der Säure in ihm vertreten zu bekommen; es bestehen häufig große Unterschiede zwischen der Säure am Boden und an der Oberfläche.

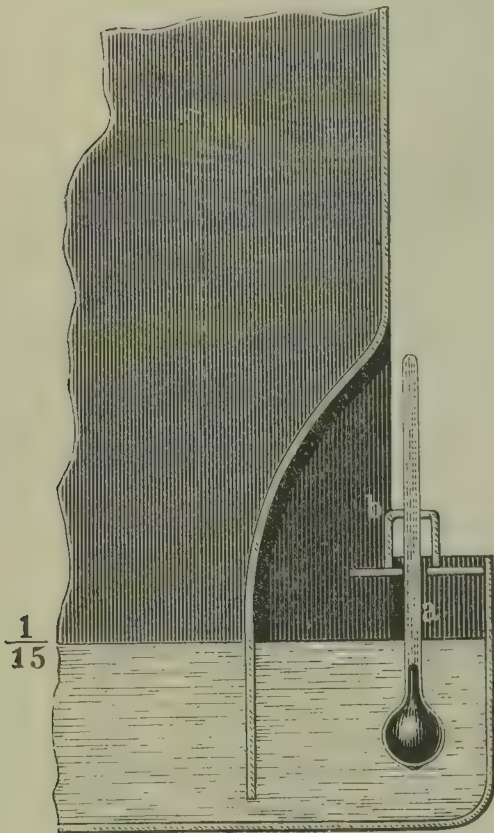
Bei allen gehörig eingerichteten Kammern sind Thermometer an verschiedenen Stellen ihrer Länge (etwa auf je 10 bis 20 m) eingelassen, deren Skala nach außen vorragt. Dieses Mittel ist selbstredend viel besser, als das früher oft angewendete des Prüfens durch Auflegen der Hand auf die Kammerwand.

Für Kammern von nicht über 30 m Länge findet man oft nur je einen Säuretisch, Thermometer u. s. w. Bei größeren Kammern braucht man deren mehrere, gewöhnlich etwa je einen für 20 m Länge.

Den Druck in den Kammern kann man mit irgend einem der am Schlusse dieses Kapitels zu beschreibenden Anemometer (Zugmesser) messen.

Auch findet man zuweilen Probestöpsel von Ton, um den Druck im Inneren der Kammer beim Herausnehmen anzuzeigen. Die Spannung der Gase wird auch oberflächlich erkannt durch Aufheben der kleinen Mannlochdeckel, Fig. 205, welche immer oben auf der Kammerdecke mit hydraulischem Verschlusse angebracht sind, und welche zweckmäßig aus Glasglocken bestehen, um die Glasfenster in den Kammern zu beleuchten (s. u.).

Fig. 206.



Zum Messen der Höhe des Säurestandes dienen entweder stationäre Maßstäbe von Blei, welche aber schwer abzulesen und nicht sehr genau zu machen sind, oder Stangen von Kupfer mit genauer Maßteilung, welche jedesmal eingetaucht werden, aber immer an derselben Stelle, weil eine Kammer doch nie absolut im Niveau ist, oder die in Fig. 206 abgebildete Einrichtung eines gläsernen Schwimmers *a*, geführt durch ein kleines Bleigerüst *b*, dessen obere Kante zugleich zum Ablesen des Schwimmers dient; sein Nullpunkt ist natürlich dementsprechend bezeichnet. Freilich wird der Schwimmer je nach der (unter gewöhnlichen Umständen ja nur sehr unbedeutenden) Änderung des spezifischen Gewichtes in der Kammer mehr oder weniger tief einsinken, weshalb man ihm eine recht große Kugel gibt, um diesen ohnehin geringen Unterschied noch weniger bemerklich zu machen; er ist sonst bei weitem das bequemste Mittel zur Ablesung des Säurestandes.

Ein sehr wichtiges Mittel zur Beurteilung des Kammerganges sind Glasscheiben (Laternen) zur Beobachtung der Farbe des Kammerinneren. Wenn man sich einmal an diese gewöhnt hat, so glaubt man sie gar nicht mehr entbehren zu können; so groß ist die Bequemlichkeit, welche sie gewähren. Man bringt die Scheiben (etwa 20 bis 25 cm im Quadrat groß) in bequemer Augenhöhe an, und zwar bei Anwesenheit eines Daches an den Stellen der Kammer-

längsseiten, welche in einer Linie mit den durch Glasglocken bedeckten Mannlöchern in der Decke liegen; dadurch bekommt man hinreichende Beleuchtung. Stehen die Kammern unter Dach, so wird man sich auf andere Weise zu helfen wissen, um eine Beleuchtung der Scheiben hervorzubringen, z. B. durch zwei gegenüberstehende Scheiben, welche mit Fenstern in dem Kammerhause korrespondieren u. s. w. Die Scheiben werden in kleine Bleifalze mit Leinöl-Bleiweißkitt eingesetzt. Man findet öfters die Behauptung ausgesprochen, daß die Farbe des Gasgemenges, durch die ganze Breite der Kammer hindurch, oder in der diagonalen Linie von der Seite bis nach dem Deckenmannloch betrachtet, zu dunkel sei, und daß es sich daher besser empfehle, solche „Laternen" in den Verbindungsröhren anzubringen. Dies ist das gerade Gegenteil dessen, was zweckmäßig ist; gerade weil die Gasschicht im ersteren Falle so viel tiefer ist, wird die Beobachtung der Farbe um so empfindlicher und genauer; ein Erblassen der Kammerfarbe, welches bei einer Gasschicht von 6 m Tiefe schon ganz deutlich ist, wird bei einem Rohre von 0,5 m Durchmesser erst wahrnehmbar werden, wenn es zehnmal intensiver ist. Nur in der ersten Kammer, oder da, wo nur eine sehr lange Kammer vorhanden ist, im ersten Teile derselben, wird durch die reichliche Kondensation das Gasgemenge zu trübe und dunkel sein, als daß man seine Farbe beobachten könnte; das ist aber gerade dort ganz unnötig, und man kann überhaupt die Glasscheiben dort ganz fortlassen, denn nur in dem letzten Teile des Kammersystems kommt es darauf an, immer einen Überschuß von roten Dämpfen wahrnehmen zu können. Der Verfasser steht also nicht an, aus eigener vieljähriger Erfahrung die Anbringung von Glasscheiben in oben erwähnter Art in den Kammerwänden selbst auf das wärmste zu empfehlen.

Hier und da zieht man den gewöhnlichen seitlichen Kammerfenstern, welche etwas schwierig rein zu erhalten sind, Glasglocken nach Art der in Fig. 205 gezeigten vor, welche auf besonderen kurzen, weiten, knieförmigen Seitenstutzen in der Kammerwandung angebracht sind. Wenn diese Glocken schmutzig geworden sind, so kann man sie augenblicklich gegen reine vertauschen. Man behauptet, daß diese Seitenglocken alle Wechsel in der Kammeratmosphäre ebenso gut wie die in den Kammerwänden selbst angebrachten Fenster zeigen; aber nach anderweitiger Auskunft trifft dies doch nicht zu; oft sind die Seitenglocken noch ganz gelb, während die Kammern schon weiß sind und umgekehrt, da eben der Austausch in diesen Seitenknieen kein augenblicklicher ist.

Apparate zur Einführung der Salpetersäure in die Bleikammern.

Diese teilen sich in zwei große Klassen, je nachdem die Salpetersäure aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, das durch die Röstgase aus den Schwefel- oder Kiesöfen erhitzt wird, als Dampf, gemischt mit den Röstgasen, in die Kammern eintritt, oder in besonderen Apparaten in flüssiger Form bereitet und in solcher in die Kammern eingeführt wird. Welches von beiden Systemen das beste sei, darüber sind die Ansichten noch nicht völlig übereinstimmend. Das System mit dampfförmiger Säure, welches früher ganz

allgemein war, das auch jetzt noch in ganz England das herrschende ist und auf dem Kontinent an ziemlich vielen Orten angetroffen wird, hat den Vorzug der größeren Einfachheit und Ersparnis an Arbeit und Brennmaterial. Der dafür auch angeführte Vorzug, daß man geringeren Verlust als bei der Darstellung flüssiger Säure habe, die man doch wieder vergasen müsse, ist freilich nicht so groß, als es auf den ersten Blick aussieht, denn auf einem irgend längeren Wege der Gase bis zu den Kammern wird sich leicht etwas Salpetersäure verdichten und zum Zerfressen des Mauerwerks, Eisens u. s. w. Veranlassung geben, während die flüssige Salpetersäure immer genau da eingeführt wird, wo man sie braucht. Auch wird infolge der Anwesenheit von Salpetersäure im Röstgase die Schwefelsäurebildung leicht zu früh anfangen, ehe das Gas in die Kammern gelangt ist, namentlich wenn es durch Säuredampfpfannen, Flugstaubkammern u. dergl. zu stark abgekühlt wird. Dagegen befürchten manche, daß in den Salpeteröfen bei zu starker Hitze der Röstgase das Zersetzungsgefäß so heiß werden könne, daß sich ein Teil der Salpetersäure nicht nur zu niederen Säuren des Stickstoffs, sondern bis zu Stickoxydul oder gar freiem Stickstoff hinab zersetze; doch nehmen die Arbeiter gewöhnlich so viel Schwefelsäure, daß dieser Fall nicht leicht eintreten wird, und die Bildung von Stickoxydul oder gar Stickstoff findet gar nicht so leicht statt, wie man früher gemeint hat (vergl. S. 457).

Die Vorteile, welche die Einführung der Salpetersäure in flüssiger Form gewährt, sind folgende: Erstens die Vermeidung des Einströmens von falscher Luft in die Kammern und des Ausströmens von Röstgasen in die Atmosphäre, welche beide bei vielen (aber nicht allen) Systemen der Anwendung von dampfförmiger Säure eintreten und häufig sehr lästig fallen. Zweitens die Möglichkeit, beliebige Mengen von Salpetersäure anzuwenden und zwar so schnell wie man will, während man in dem anderen Falle von der Hitze der Röstgase abhängig ist, welche gerade bei schlechtem Röstprozesse, wo man am meisten Salpetersäure braucht, zuerst im Stiche läßt. Drittens und vor allem die genaue Regulierung, welche die Speisung mit flüssiger Säure zuläßt, und der ganz kontinuierliche Zulauf derselben, im Gegensatze zu der stoßweisen Entwickelung der gasförmigen Säure aus der Salpetermischung. Diese Vorteile haben dahin geführt, daß auf dem Kontinent die meisten der neueren Fabriken zur flüssigen Salpetersäure übergegangen sind; daß sie dabei weniger Chilisalpeter konsumieren, als die mit Dampf aus Salpetermischung arbeitenden, ist jedoch keineswegs erwiesen.

Nach Muspratts Dictionary of Chemistry (1852) II, p. 1029 soll sogar umgekehrt ein kontinentaler Fabrikant, der früher mit flüssiger Salpetersäure arbeitete, in England die Anwendung des festen Salpeters gesehen und bei seiner Rückkehr nach Hause ein Drittel seines Salpeters durch Einführung des englischen Prozesses erspart haben. Dieses spricht freilich nicht sehr für die Sorgfalt, mit der jener Fabrikant früher gearbeitet hatte, und ist sicher in keiner Weise maßgebend. In neuerer Zeit ist der entgegengesetzte Übergang häufig vorgekommen. Nur dann wird die Anwendung der flüssigen Salpetersäure Nachteil bringen, wenn der Einführungsapparat für diese nicht so kon-

struiert ist, daß sie vollständig verflüchtigt oder in gasförmige Produkte verwandelt wird, ehe sie den Boden der Kammer erreicht, den sie sonst angreifen würde. Die Zersetzung der Salpetersäure geschieht durch die Einwirkung des Schwefeldioxyds und Wasserdampfes, und diese müssen so einströmen, daß ihnen die Salpetersäure möglichst ausgesetzt ist.

Manche erwarten von der Anwendung des festen Salpeters den Vorteil, daß man einer Beschädigung der Kammer von der Art, wie sie bei unvorsichtiger Behandlung mit flüssiger Säure bei nicht ganz genauer Aufsicht eintreten kann, nicht ausgesetzt ist, während doch auch die stoßweise Entwickelung der Salpeterdämpfe dadurch weniger schädlich wird, daß man mehrere Entwickelungsapparate anbringt und dieselben abwechselnd beschickt, etwa alle Stunden, nachdem gerade ein neuer Pyritofen beschickt worden ist. Man bekommt auf diese Weise die größere Entwickelung von Salpeterdämpfen parallel laufend mit der derjenigen von Schwefeldioxyd, was sicher recht rationell genannt werden kann. Noch sicherer wird dies, wenn man eine Einrichtung anbringt, um die zur Zersetzung des Salpeters dienende Schwefelsäure nicht auf einmal, sondern allmählich zulaufen zu lassen. In der Tat wollen die besten der großen englischen Fabriken, welche sämtlich festen Salpeter anwenden, mit ebenso wenig Salpeter und mit ebenso gutem Ausbringen an Schwefelsäure arbeiten, als dies die besten der mit flüssiger Salpetersäure arbeitenden kontinentalen Fabriken tun, und auch auf dem Kontinent arbeiten die mit festem Salpeter beschickenden Fabriken im ganzen ebenso gut wie ihre Nachbarn mit flüssiger Salpetersäure. Es ist jedoch sehr schwierig, solche Angaben zu kontrollieren, da sehr wenige Fabrikanten ihre wirklichen Betriebszahlen anderen mitteilen, und viele derselben diese Zahlen gar nicht einmal selbst mit dem Grade der Genauigkeit kennen, der für die Entscheidung dieser Frage nötig wäre.

Ohne allen Zweifel kann der Kammerprozeß in regelmäßigerer Weise bei kontinuierlicher Zufuhr von flüssiger Salpetersäure geführt werden (vergl. weiter unten Eschellmanns Versuche in Widnes). Der früher berechtigte Einwand gegen dieses System, daß im Falle eines Zusammensturzes der „Kaskaden" (s. unten) die erste Kammer sehr leiden müsse, ist dahingefallen, da man die Kaskaden entweder durch Einführung der Salpetersäure in den Gloverturm oder durch Zerstäuber vollkommen ersetzen kann, und dies in den allermeisten Fabriken wirklich getan hat. Die Arbeit, welche die Darstellung der Salpetersäure in großen Apparaten und ihre Kondensation erfordert, ist kaum größer als die des fortwährenden Einsatzes von festem Salpeter bei dem englischen System; der Verbrauch der Schwefelsäure ist bei dem ersteren System erheblich geringer, als bei dem letzteren, was durch eine Verwertung des Bisulfats nicht ganz kompensiert wird, und dies zahlt einen Teil der Kohlen für die Heizung der Salpetersäureretorten, die man übrigens bisweilen durch die Kiesofengase bewirkt.

Diese Gründe erklären es, warum in der Mehrzahl der kontinentalen Fabriken die Anwendung von flüssiger Salpetersäure für den Kammerprozeß trotz der größeren (zum Teil auch nur scheinbar größeren) Mühe vorgezogen wird. Wenn man alle Unannehmlichkeiten des englischen Verfahrens, das Entweichen von schädlichen Dämpfen, das Überlaufen der Mischung, die hin und

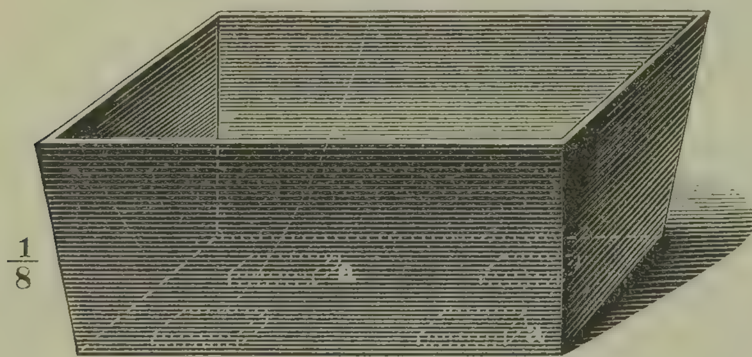
wieder vorkommende unvollkommene Zersetzung des Salpeters, die öftere Einführung von falscher Luft in die Kammern, zusammenfaßt, so überwiegt dies doch die auf die Fabrikation und Speisung mit flüssiger Salpetersäure verwendete Mühe. Daß trotzdem sämtliche englische Fabrikanten letzteres verschmähen, läßt sich wohl nur aus der Furcht davor erklären, daß der Übergang von ihrem System zu flüssiger Salpetersäure bei den nicht daran gewöhnten Arbeitern Schwierigkeiten machen würde. Wie sehr aber die Unvollkommenheit des jetzigen Systems in England selbst gefühlt wird, das wird durch die verschiedenen später zu erwähnenden Versuche zur Speisung der Kammern mit einer Lösung von Natronsalpeter erwiesen.

Wir werden nun beide Arten der Salpetersäureeinführung besprechen, und zwar zunächst die

Einführung der Salpetersäure im dampfförmigen Zustande aus festem Salpeter und Schwefelsäure.

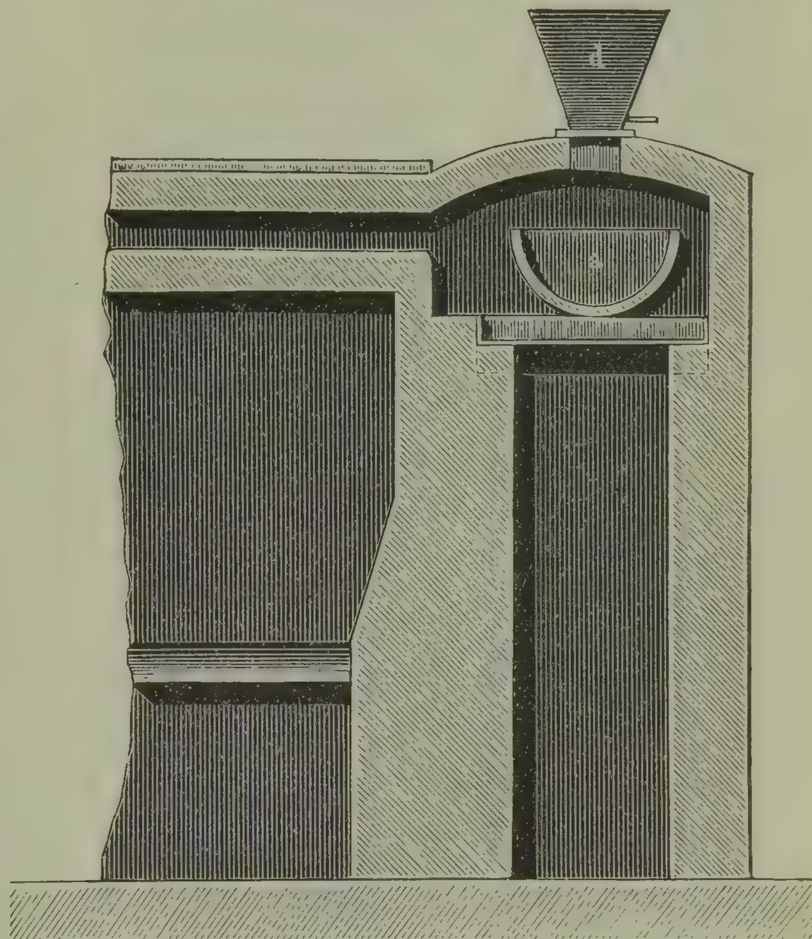
Die dafür gebräuchlichen Einrichtungen sind zum Teil schon oben, bei Beschreibung der Schwefel und Kiesöfen, S. 232, 235, 240, 257, 268 besprochen worden. Es ist daselbst auch schon auf die Nachteile hingewiesen worden, welche es mit sich bringt, wenn man die Salpetertöpfe in den Öfen selbst oder überhaupt so aufstellt, daß das überkochende saure Natriumsulfat in die Öfen laufen kann. Man bestimmt also neuerdings immer einen speziell für diesen Zweck im Gaskanale hergestellten weiteren und höheren Raum, den Salpeterofen, für diesen Zweck. Er liegt über, oder noch besser hinter den Kiesöfen, besitzt die nötigen Arbeitstüren und eine Bodenplatte von Gußeisen mit aufstehendem Rande zur Aufsammlung des Überkochenden. Die Salpetertöpfe selbst haben verschiedene Gestalt, wie sie z. B. Fig. 207 zeigt. Bei *a a* sieht man unter dem Boden angegossene Leisten, welche das Hin- und Herschieben der Töpfe erleichtern. Sie fassen $3^1/_2$ bis 5 kg Salpeter. Die Arbeit mit diesen Töpfen, welche man merkwürdigerweise noch in manchen sonst tadellos eingerichteten Fabriken trifft, ist eine sehr mühsame und unvollkommene. Während des Entleerens und Füllens müssen die Türen des Gaskanals weit offen bleiben, was noch schädlicher, als bei den Kiesöfen ist. Die schweren Töpfe mit ihrer geschmolzenen Füllung müssen mit langen, gabelförmigen Werkzeugen erfaßt, herausgezogen und entleert werden, wozu große Kraft und Geschicklichkeit gehört. Die frischen Töpfe werden mit Salpeter beschickt in den Ofen gerade innerhalb der Tür gestellt, aus einem Kruge wird die nötige Schwefelsäure nach Augenmaß zugegossen und der Topf weiter hinein an seinen Platz gestoßen; dann erst kann man die Tür schließen. Wenn der Zug gut ist,

Fig. 207.



so dringt sehr viel Luft ein, welche hier gar kein Hindernis, wie in den Pyritöfen, vorfindet; wenn er aber nicht sehr stark ist (wie das gewöhnlich der Fall sein wird), dann dringt so viel Gas heraus, daß man die Operation („potting“ heißt sie im Englischen) weit hin in der Nachbarschaft riechen kann. Zwar könnte man dem durch spezielle Schiebervorrichtungen zum größten Teil vorbeugen, scheut aber wieder die Komplikation der dazu nötigen Einrichtung (siehe jedoch den amtlichen Belgischen Bericht von 1855, S. 23). Die Salpetertöpfe nutzen sich sehr schnell ab und müssen oft erneuert werden, namentlich, wenn man zur Zersetzung des Salpeters, wie dies der Bequemlichkeit wegen häufig geschieht, Kammersäure anwendet; sie halten viel länger, bei besserer Zersetzung des Salpeters, wenn man Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) nimmt.

Fig. 208.

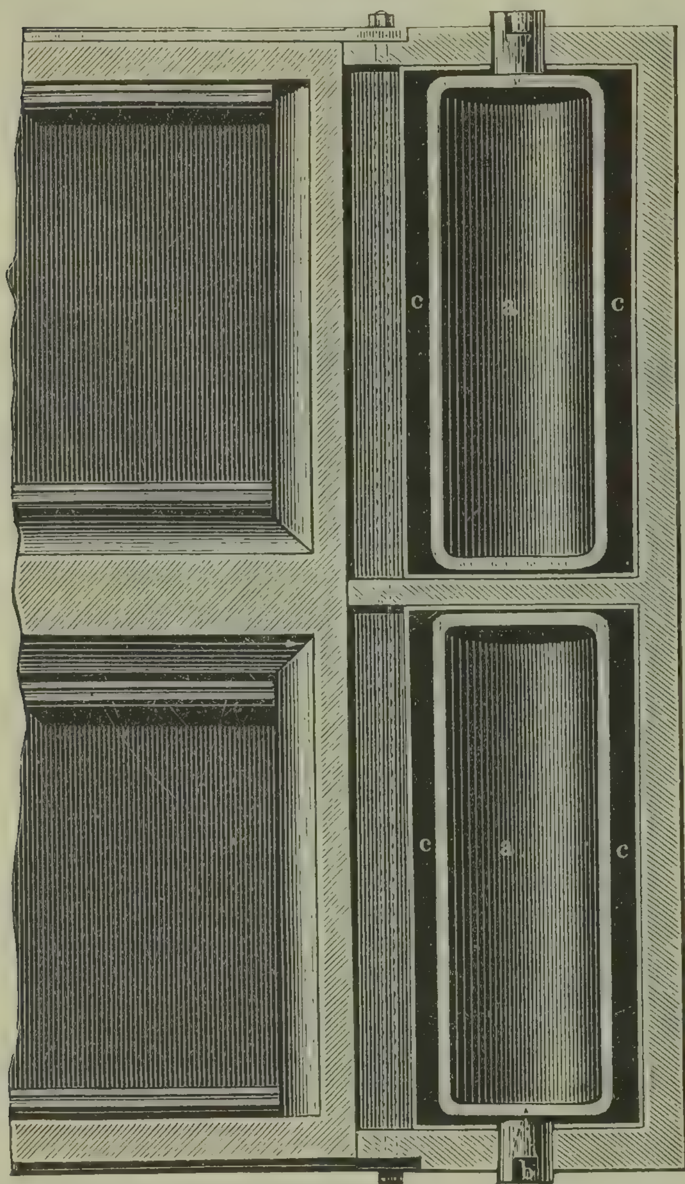


Viel vollkommener als die eben beschriebene Methode ist diejenige, wobei der Salpeter in einem feststehenden Apparate zersetzt und das flüssige saure Natriumsulfat durch ein Rohr abgelassen wird. Dazu dient ein halbcylinderförmiger gußeiserner Apparat *a*, Fig. 207 und 208, mit angegossenem, etwas konisch ausgebohrtem Rohre *b*. Dieses ragt aus dem Salpeterofen heraus und ist während der Operation durch einen eingeschliffenen Eisenstopfen mit langem Stiel verschlossen; außen befindet sich darunter eine Eisenplatte mit Rand zum Auffangen des ausfließenden Sulfats, welches darauf sofort erstarrt. Die inwendig angebrachte Platte *c* fängt das Überschäumende auf. Der Salpeter wird durch den mit Schieber versehenen Trichter *d* eingebracht, und nach Wiedereinstecken des Schiebers durch Auffüllen mit der nächst zu verwendenden Quantität Salpeter gasdicht gemacht. Ein (in der Zeichnung nicht angegebenes) S-förmiges Rohr dient zum Einfüllen der Schwefelsäure, für welche am besten ein kleines Reservoir mit Hahn oder Heber darüber angebracht ist; man sollte die Schwefelsäure aus dem Reservoir durch ein Rohr mit sehr verengter Spitze in das S-förmige Rohr einlaufen lassen, damit das Einlaufen längere Zeit dauert und der Salpeter nur allmählich zersetzt wird. Eine (ebenfalls nicht gezeichnete und oft nicht vorhandene) eiserne Rührkrücke, deren Stiel durch die Vorderwand über *b* in einer so dicht wie möglich schließenden oder mit Lehm verklebten Öffnung geht, dient zum Ausgleichen der Mischung in der Pfanne,

und zum Umrühren mit der Säure. Man beschickt einen Apparat von der hier gezeichneten Größe mit je 25 kg Salpeter, den man bequem in zwei Stunden zersetzen kann. Jedenfalls aber sollte man zwei oder mehr solcher Apparate haben, um durch abwechselnde Beschickung mehr Regelmäßigkeit in den Strom des Salpetersäuregases zu bringen.

Eine noch bessere Art der Einmauerung, als die gezeichnete, ist es, wenn man die Salpeterpfannen auf Eisenschienen so setzt, daß die Röstgase auch unter ihren Boden, also ringsherum, streichen können; die Platte zum Auffangen des Überschäumenden, welche ebenfalls den Boden des Salpeterofens bildet, muß also dann etwas tiefer angebracht sein.

Fig. 209.



In Oker wird der Salpeter in gußeisernen Retorten zersetzt, welche in die dort angewendeten hohen Schachtöfen (S. 254) eingesetzt sind und durch deren Hitze geheizt werden; das Dampfausführungsrohr mündet in den Kanal für die Röstgase.

Rice patentiert in England (Nr. 16 757, 1892) die seit vielen Jahren an verschiedenen Orten als selbstverständlich bestehende Einrichtung, den Salpeterofen in der Art zwischen die Kiesöfen und den Gloverturm einzuschalten, daß man vermittelst Ventilen das Röstgas nach Belieben in den Salpeterofen oder auch direkt in die Bleikammer führen kann.

A. P. O'Brien (U. S. P. No. 694 024; J. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 408) beschreibt einen sehr komplizierten Salpeterofen, von dessen praktischer Ausführung mir nichts bekannt ist.

Ein zwischen den beschriebenen Verfahren und der gewöhnlichen Salpetersäurefabrikation mitten inne liegender Weg ist der, die Salpetersäure in den gewöhnlichen Retorten (S. 87 ff.) durch Erhitzung mittels Kohlenfeuerung zu entwickeln, aber die Dämpfe nicht zu flüssiger Säure zu kondensieren, sondern direkt in die Kammern zu führen. Dieses nach Jurisch (Schwefelsäurefabrikation, S. 130) um 1880 in einigen englischen Fabriken angewendete Verfahren besitzt weder die Einfachheit und Billigkeit der Zersetzung durch heiße Röstgase, noch den Vorzug der genauen Regulierbarkeit, wie die Anwendung der flüssigen Säure. Man braucht ebensoviel Kohlen und fast ebenso-

viel Arbeit wie für letztere und die Leitung der Säuredämpfe in die Kammern verursacht Schwierigkeiten durch die unvermeidliche Kondensation von flüssiger Säure, die auch durch Fütterung der Gußeisenröhren mit Tonröhren und Asphaltkitt keineswegs überwunden werden. Wenn der Fabrikant sich einmal von dem alten System lossagt, so sollte er gleich dahin kommen, mit flüssiger Salpetersäure zu operieren.

Einführung der Salpetersäure im flüssigen Zustande.

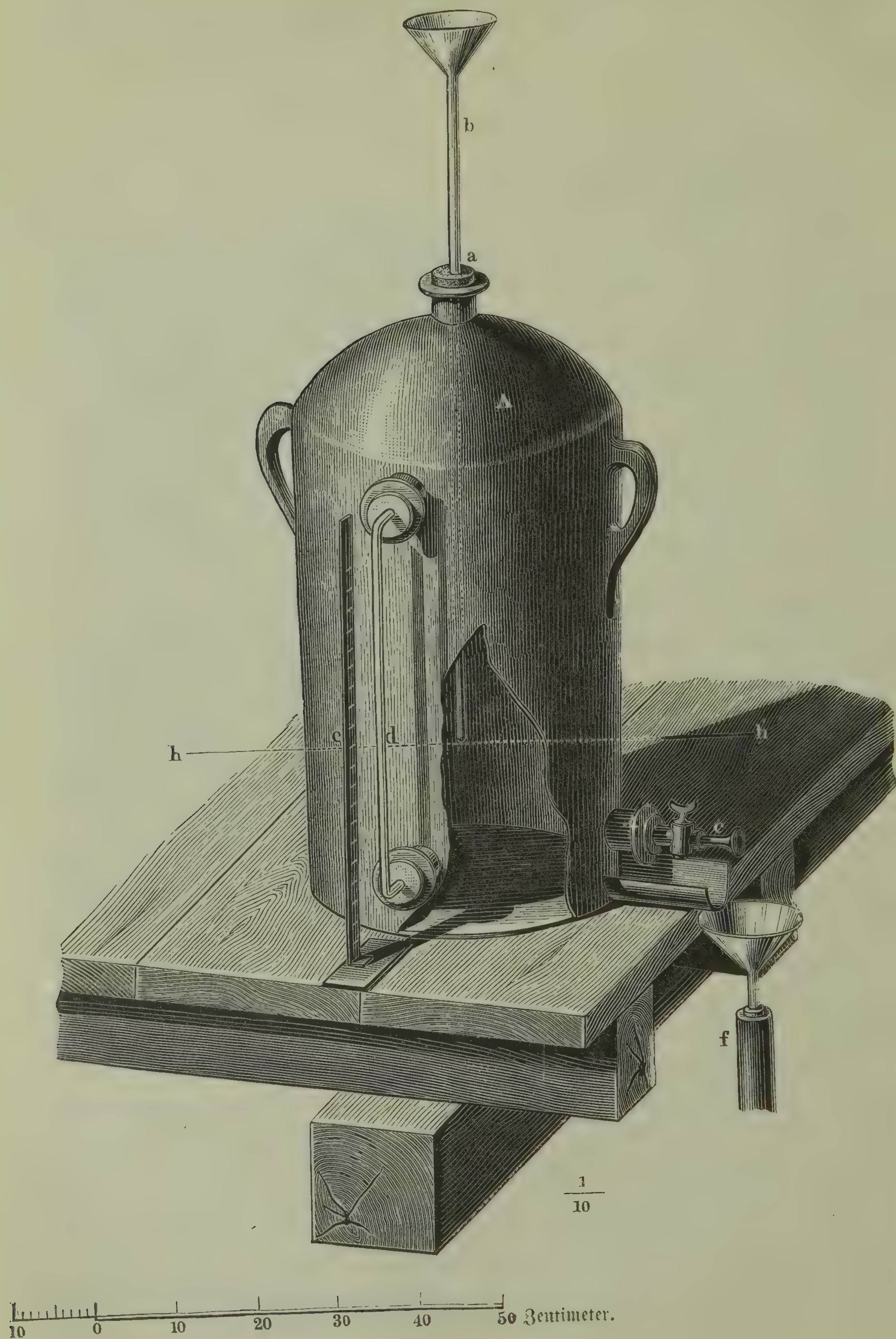
Man verwendet die Salpetersäure in der Stärke, wie sie ohne Mühe aus den früher beschriebenen Retorten S. 87 ff. gewonnen wird; sie kann übrigens, namentlich im Gloverturm, auch noch beliebig schwächer, etwa 30° B. (26° D.) oder selbst darunter, angewendet werden, und auf ihre Reinheit kommt es natürlich kaum an.

Man muß einen möglichst gleichförmigen, kontinuierlichen Zufluß der Säure herstellen, der sich leicht nach Bedürfniß regeln lassen muß. Am einfachsten läßt sich dies mit Hilfe einer Mariotteschen Flasche, Fig. 210, erzielen. Das Steinzeuggefäß *A*, welches die Salpetersäure enthält, ist mit dem durchbohrten Kautschukpfropfen *a*, in welchen die Glasröhre *b* luftdicht eingesteckt ist, geschlossen. Diese Röhre dient als einziger Weg, auf dem atmosphärische Luft in das Gefäß *A* eindringen kann, um den Raum der durch den Hahn *c* ausfließenden Säure einzunehmen. Da die über dem Niveau *hh'*, bis zu welchem die Glasröhre herabreicht, befindliche Flüssigkeit durch den Druck der Atmosphäre getragen wird, so kann nur die Druckhöhe der Säure, welche unter diesem Niveau ist, auf den Ausfluß wirken. Diese wirksame Druckhöhe bleibt aber konstant, solange die Säure nicht unter dieses Niveau herabsinkt. Zur Beobachtung des Standes der Flüssigkeit im Gefäß dienen der dicht eingesetzte gläserne Niveauzeiger *d* und der daneben stehende, aus Blei gefertigte Maßstab *e*. Die Nachfüllung des Gefäßes kann durch die offene Glasröhre *b*, welche zu diesem Zweck am oberen Ende mit einem Trichter versehen ist, geschehen. Dabei ist der Pfropf *a* etwas herauszuziehen, um der verdrängten Luft den Austritt zu gestatten; diese Manipulation kann aber vermieden werden, wenn man eine zweite enge Röhre in den Pfropf einsteckt, welche mit einem Quetschhahn geschlossen und nur während der Füllung des Gefäßes geöffnet wird. Die ausfließende Säure gelangt durch gläserne oder tönerne Röhren, deren Anfang bei *f* sichtbar ist, in eine der Bleikammern auf die Verteilungsapparate.

In mehreren Fabriken regelt man den Zufluß der Salpetersäure vermittelst zweier Reservoire. Sie werden abwechselnd gefüllt, indem man nach Ablauf von je 12 Stunden einem derselben die nötige Salpetersäure zuführt, so daß also jedes in 24 Stunden einmal neu gefüllt wird. Der Zufluß der Säure in die Bleikammer findet fortwährend aus beiden Reservoiren zugleich statt; wenn das eine derselben die Hälfte seiner Säure abgegeben hat, so ist das andere leer geworden und wird frisch gefüllt. Auf diese Weise kompensiert man einigermaßen den Wechsel der Druckhöhen und erzielt eine größere Gleichförmigkeit des Zuflusses der Säure, als bei Anwendung eines einzigen offenen

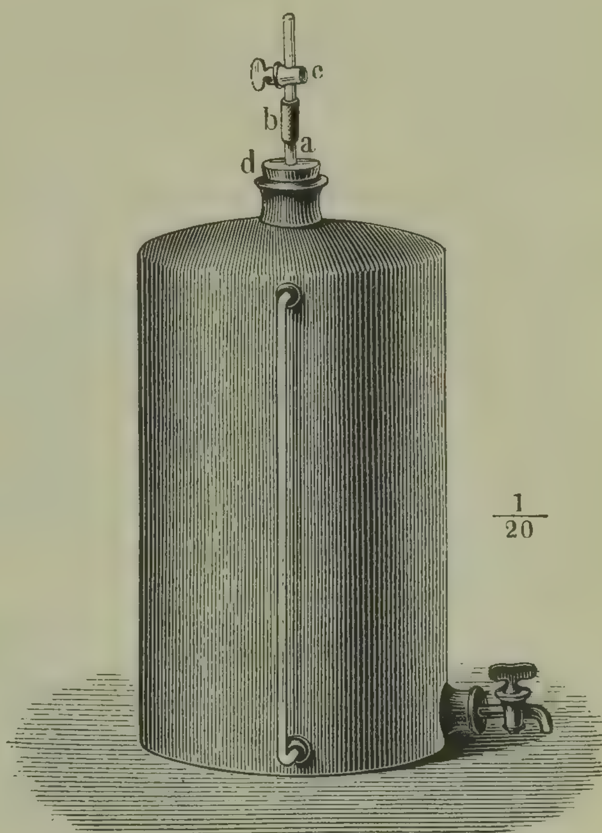
Reservoirs, kann aber selbstverständlich bei weitem nicht die beim Apparat von Mariotte stattfindende Regelmäßigkeit erreichen.

Fig. 210.



Bode hat (Dingl. polyt. Journ. **220**, 538) die gewöhnliche **Mariotte**sche oder Schluckflasche verbessert. Sie leidet an dem Übelstande, daß bei sehr langsamem Auslaufen, wie es in diesem Falle die Regel ist, das kleinste Sandkorn u. s. w. schon die Hahnöffnung verstopft und die Flasche überhaupt gar nicht mehr als Regulator für konstanten Abfluß fungiert. Dies hat **Bode** vermieden, indem er dem Bodenhahn die Regulierung ganz abnimmt und, wie es Fig. 211 zeigt, den Hals der Flasche durch einen Gummistopfen dicht verstopft, in welchem ein Rohr *a* bis zum gewünschten Niveau niedergeht und außen durch den Gummischlauch *b* mit dem Metall- oder besser Glashahn *c* (von 3 mm Bohrung) verbunden ist. Eine in verschiedenen Einzelheiten noch weiter verbesserte Schluckflasche ist von **Liebig** in Posts Zeitschr. f. d. chem. Großgew. f. 1878, Heft 2, beschrieben.

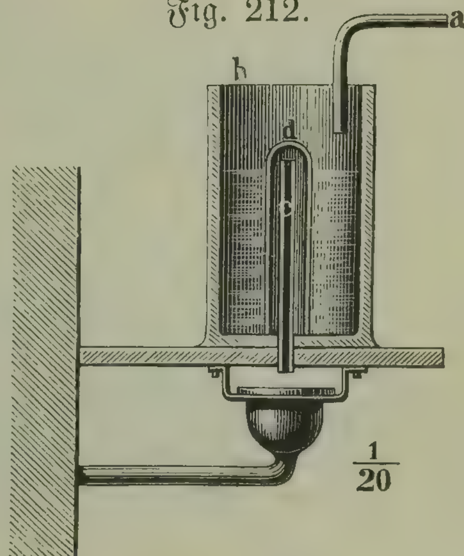
Fig. 211.



Im 6. Kapitel werden wir noch weitere Apparate zur Herstellung einer gleichförmigen Ausflußgeschwindigkeit kennen lernen.

In manchen Fabriken zieht man es vor, die Salpetersäure nicht in einem ganz dünnen Strahle kontinuierlich, sondern in größeren Mengen intermittierend zufließen zu lassen, wozu fast immer eine heberartige Vorrichtung, wie z. B. in Fig. 212, dient. Das Rohr *a* führt Salpetersäure in ein Tongefäß *b*, durch dessen Boden ein Rohr *c* geht, das oben etwa bis drei Viertel der Höhe von *b* reicht und beiderseitig offen ist. Darüber steht das weitere Rohr *d*, welches oben geschlossen, unten aber offen ist, so daß die aus *a* zufließende Säure auch den Raum zwischen *c* und *d* erfüllt. Sobald die Säure darin bis zur oberen Mündung von *c* gestiegen ist, wird dieses zusammen mit *d* einen Heber bilden, welcher zu laufen anfängt und in kürzester Zeit den Inhalt von *b* fast ganz entleert, worauf sich dieses wieder ganz allmählich füllt, bis die Säure wieder bis an die obere Mündung von *c* gestiegen ist u. s. f.

Fig. 212.



Früher benutzte man allgemein zur Zersetzung der Salpetersäure eine oder zwei kleine Bleikammern, sogenannte **Tambours**, von etwa 7 m Länge, 3 m Breite und 3,5 m Höhe, oder Cylinder von 3 bis 4 m Durchmesser und 3,5 m Höhe, welche zwischen dem Schwefelofen und der großen Bleikammer errichtet wurden. In der zweiten dieser Kammern befanden sich die Kaskaden u. s. w.,

in denen die Zersetzung der Salpetersäure vor sich ging. Sie stand in etwas höherem Niveau als die erste kleine Kammer, in welche die gebildete Schwefelsäure abfloß, und welche nur dazu dienen sollte, um diese Säure noch ferner der Einwirkung der schwefligen Säure auszusetzen und sie dadurch vollkommen von Säuren des Stickstoffs zu befreien. In diese erste Kammer wurde so viel Wasserdampf eingeführt als nötig, um die Bildung der Kammerkristalle zu verhindern, oder um diese Verbindung zu zersetzen, wenn sie etwa in der aus der zweiten Kammer kommenden Schwefelsäure enthalten war. Die Säure, welche sich in der ersten kleinen Kammer sammelte, floß aus derselben in die große Bleikammer ab.

Bei richtigem Verfahren ist jedenfalls der erste Tambour unnötig. Denn man kann die Schwefelsäure schon in derselben Kammer frei von Stickstoffverbindungen erhalten, in welcher die Salpetersäure zersetzt wird, wenn man letztere lange genug der Einwirkung der schwefligen Säure aussetzt und den Wassergehalt so regelt, daß die entstehende Schwefelsäure etwas mehr als 4 Äq. Wasser auf je 1 Äq. Säure enthält. In manchen Fabriken war nur die fehlerhafte Einrichtung des Kaskadenapparates die Ursache davon, daß die Schwefelsäure in der zweiten kleinen Kammer oft eine bedeutende Menge von Salpetersäure enthielt.

Die Tambours sind aber überhaupt ganz unnötig; man kann die Kaskaden sehr gut in der ersten großen Kammer selbst aufstellen, und wo die Salpetersäure, was ja jetzt ohnehin in allen besseren Fabriken geschieht, durch den Gloverturm eingeführt wird, fallen die Kaskaden natürlich ganz weg.

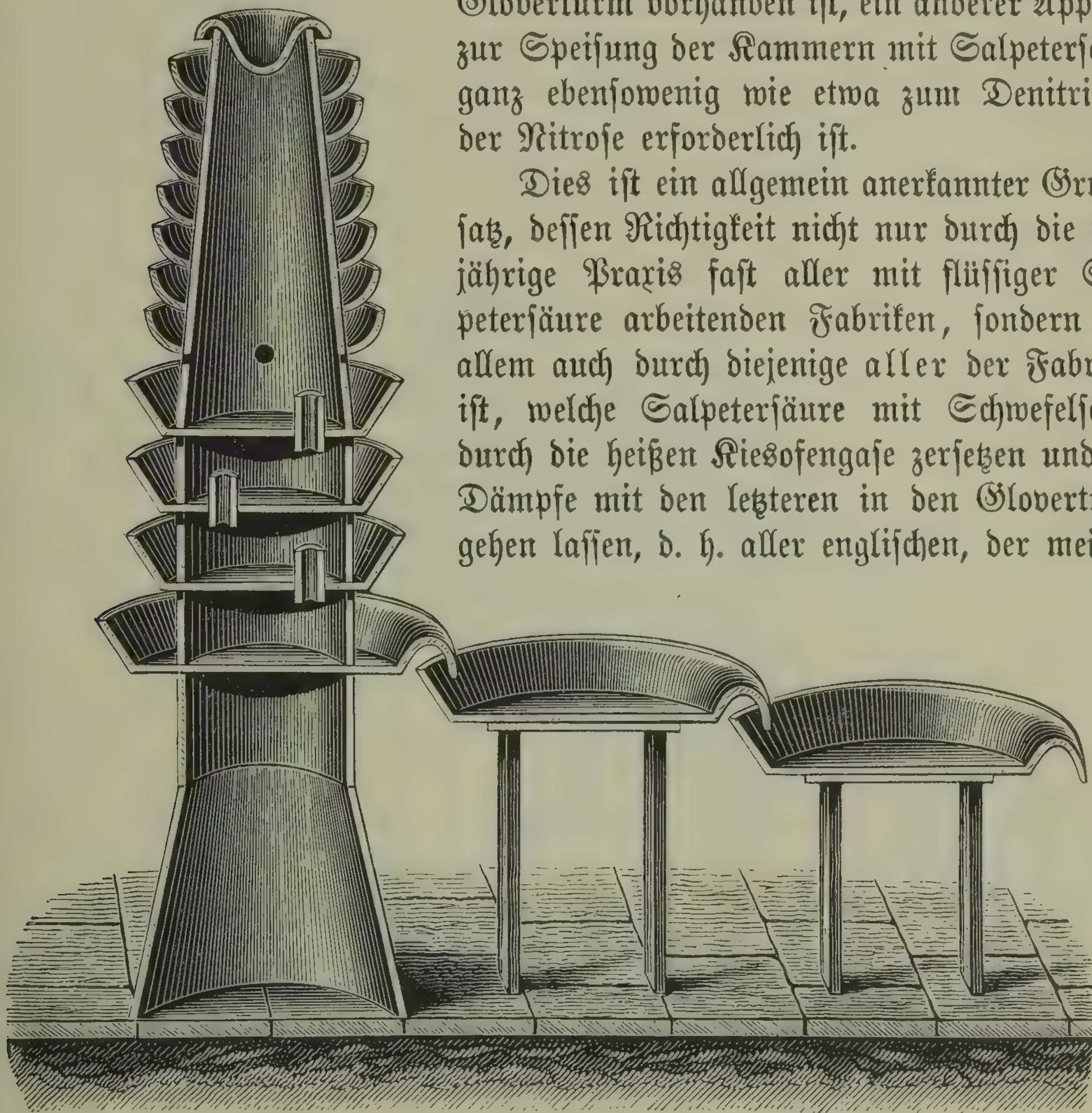
Wenn man die Salpetersäure einfach in die Bleikammern einlaufen lassen wollte, so würde sie großen Schaden tun. Sie würde sich in der Kammersäure auflösen und den Kammerboden schnell zerstören; auch würde ein großer Teil derselben mit der zum Verbrauch abgezogenen Säure verloren gehen. Man muß daher dafür sorgen, daß keine Salpetersäure als solche auf dem Boden der Kammer anlangt, daß sie vielmehr schon vorher in gasförmige Stickoxyde zersetzt wird. Dies geschieht, indem man sie der Wirkung von schwefliger Säure, d. h. den Kammergasen selbst, aussetzt. Vor der Einführung des Gloverturmes und selbst noch lange nachher war hierfür kein anderes Mittel bekannt, als die Ausbreitung der Salpetersäure auf einer großen Oberfläche, auf der sie den Kammergasen gründlich ausgesetzt war, so daß nichts davon unzersetzt bis auf den Kammerboden gelangen konnte. Dies geschah mittels tönerner oder gläserner Kaskaden, von denen viele verschiedene Arten vorkamen, die in der ersten Auflage dieses Werkes S. 287 bis 297 eingehend abgebildet und beschrieben sind. Da jedoch die Kaskaden durch den Gloverturm fast ganz verdrängt worden sind, so zeigen wir hier nur eine der besten Arten von Kaskaden, diejenige von Fikentscher in Zwickau (Fig. 213 a. f. S.), bei der die oben einlaufende Säure über eine sehr große Oberfläche ausgebreitet wird, ehe sie am Boden ankommt.

Ein allen Kaskadenvorrichtungen gemeinschaftlicher Fehler ist der, daß es schwer ist, sich fortlaufend davon zu überzeugen, daß die Salpetersäure wirklich zersetzt ist, ehe sie auf dem Kammerboden ankommt. Man läßt zuweilen die

letzte Kaskade, Rinne u. dergl. nach außen münden und die Säure erst dann in die Kammer zurückfließen, um sich von ihrer vollständigen Denitrierung überzeugen zu können, aber dies kann man doch nicht fortwährend tun und in dem Zwischenraume zwischen zwei Untersuchungen kann schon viel Unheil geschehen.

Weitaus die einfachste Methode der Speisung mit Salpetersäure ist die, sie zugleich mit der Nitrose durch den Gloverturm laufen zu lassen. Zuerst fürchtete man sich davor, dies zu tun, weil man davon Verlust an Salpeter befürchtete; aber es ist nun in vielen der best geleiteten Fabriken seit vielen Jahren geschehen, ohne daß der mindeste Mehrverbrauch von Salpeter bemerkt worden wäre, und man kann heute mit Bestimmtheit den Satz aufstellen, daß überall, wo ein richtig arbeitender Gloverturm vorhanden ist, ein anderer Apparat zur Speisung der Kammern mit Salpetersäure ganz ebensowenig wie etwa zum Denitrieren der Nitrose erforderlich ist.

Fig. 213.



Dies ist ein allgemein anerkannter Grundsatz, dessen Richtigkeit nicht nur durch die vieljährige Praxis fast aller mit flüssiger Salpetersäure arbeitenden Fabriken, sondern vor allem auch durch diejenige aller der Fabriken ist, welche Salpetersäure mit Schwefelsäure durch die heißen Kiesofengase zersetzen und die Dämpfe mit den letzteren in den Gloverturm gehen lassen, d. h. aller englischen, der meisten amerikanischen und vieler anderer Fabriken. Um so merkwürdiger ist es, daß noch in einem so neuen Buche, wie Jurichs „Schwefelsäurefabrikation", S. 135 und 153 die alte Geschichte von dem großen Verluste an Salpetersäure im Gloverturm durch Reduktion zu Stickoxydul oder elementarem Stickstoff wiederholt wird, auf Grund der von mir schon vor 25 Jahren widerlegten Versuche Vorsters (vergl. 6. Kap.) und einiger gar nicht einmal durch positive Daten belegter „Erfahrungen" in nordfranzösischen Fabriken. Wo wirklich Zahlen angeführt werden, z. B. über Hurters Versuche von 1877,

muß Jurisch zugeben, daß bei sorgfältiger Arbeit (kann man denn eine andere überhaupt in Betracht ziehen?) nach Einführung des Gloverturmes nicht mehr Salpeter als früher verbraucht wurde.

Im Widerspruche zu der angeblich zerstörenden Wirkung auf die Stickstoffoxyde steht es, daß Jurisch selbst in dem von der Denitrierung der Nitrose handelnden Abschnitte es ausspricht, er ziehe für diesen Zweck den Gloverturm allen übrigen Apparaten vor. Da nun doch weitaus mehr Salpeter in Form von Nitrose als in der von Salpetersäure durch den Gloverturm geht, und da die angebliche zerstörende Wirkung dieses Turmes genau dieselbe auf beide sein muß, so kann auch nach Jurisch diese Wirkung kaum merklich sein. Man beachte auch Jurischs eigene Bemerkung (S. 156), man könne den Verbrauch an Salpeter etwas verringern, wenn man die Gay-Lussacsäure in guten Kaskaden zersetze und den Gloverturm nur zur Denitrierung und Eindampfung der Kammersäure benutze; es bleibe aber fraglich, ob die Kosten für den Betrieb der Kaskaden durch den kleinen Salpetergewinn gedeckt würden! In Wirklichkeit wäre eben überhaupt gar kein Salpetergewinn vorhanden!

Bei diesem hartnäckigen Festhalten an einer längst widerlegten Annahme wird noch dazu übersehen, daß in den Hunderten von Fabriken, wo man das englische Verfahren der Zersetzung der Salpetersäure im Röstgaskanal ausübt, die sämtliche Salpetersäure sich in Gegenwart des größtmöglichen Überschusses an Schwefeldioxyd und bei einer viel höheren Temperatur als im Gloverturm entwickelt, wonach sich ja alle diejenigen, welche die „zerstörende" Wirkung des Gloverturmes auf nitrose Gase behaupten, wundern müßten, warum nicht bei obigem Verfahren fast alle Salpetersäure zu N_2O und N reduziert wird!

Es ist hiernach kaum nötig anzuführen, daß Sorel (Fabrication de l'acide sulfurique, p. 204), dem die Erfahrung der vielen Fabriken von St. Gobain zu Gebote stand, ausdrücklich sagt, es finde keine Zerstörung von Salpetersäure im Gloverturm statt.

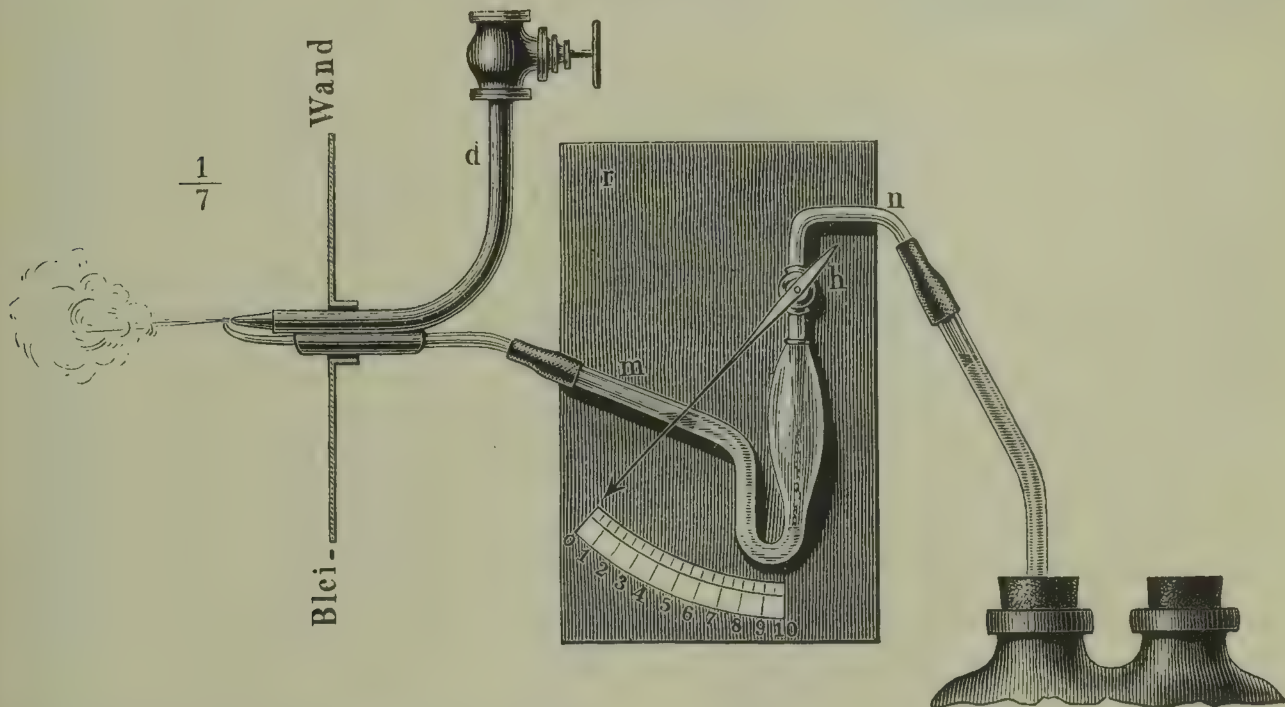
Die Salpetersäure wird am einfachsten in der erforderlichen Menge in das für Nitrose bestimmte Reservoir unterhalb des Turmes gegossen und beide werden zusammen aufgepumpt. Wenn man aber für die Kammern eine ganz verdünnte Salpetersäure (Nebenprodukt) verwenden will, so könnte dadurch die Nitrose schon außerhalb denitriert, wohl auch das Blei des Reservoirs angegriffen werden und man wird besser diese Säure oben auf den Turm bringen und durch einen der Wasserverschlüsse einlaufen lassen.

Da jedoch in einzelnen Fällen ein Gloverturm nicht vorhanden oder verwendbar ist, so sei hier ein sehr wirksamer Zerstäubungsapparat für Salpetersäure beschrieben, welcher von M. Liebig konstruiert worden ist (Wochenschrift d. Ver. deutsch. Ing. 1879, S. 111, und Dingl. polyt. Journ. 233, 61). Es ist eine Art Inhalationsapparat, bestehend aus Platin und Glas, durch welchen die Salpetersäure in Staubform in die Kammer eingeführt wird (Fig. 214 a. f. S.). Der eigentliche Injektor besteht aus einem Dampfrohr von Blei *d* mit Platinmundstück (man verwendet hier Platin, um die Ausströmungsöffnung von beiläufig 4 bis 5 mm Durchmesser dauernd rein zu er-

halten) und einem unter diesem angebrachten Glasrohre von etwa 5 mm Durchmesser. Letzteres ist vorn aufgebogen und endet in einer feinen Spitze genau vor der Mitte der Dampfausströmungsöffnung. Durch Überkleidung des Glasrohres mit Blei wird fest mit dem Dampfrohre verbunden. Damit sich das Glasrohr in der Bleiumhüllung nicht bewegen kann, wird es vor der Flamme an einer Stelle etwas platt gedrückt.

Dieser Injektor wird 5 bis 10 cm tief durch einen an der Kopfwand der Hauptbleikammer befindlichen kurzen Rohrstutzen in das Innere derselben eingeführt. Das aus der Bleiwand hervorragende Dampfrohr ist nach oben aufgebogen und an der Dampfleitung nach Einschaltung eines kleinen Ventils mittels Flansche befestigt. Das Glasrohr ragt, ein wenig nach unten gebogen, etwa 30 cm aus der Bleiwand hervor. Mittels eines etwa 3 cm langen Gummiröhrchens ist es mit dem Zuflußregulator in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise verbunden. Dieser Apparat, welcher den Zufluß der Salpetersäure zu regulieren ermöglicht, ist auf einem Brettchen *r* eingelassen und befestigt, um ihn vor Bruch zu schützen. Das Rohrende *m* ist so weit, daß es

Fig. 214.

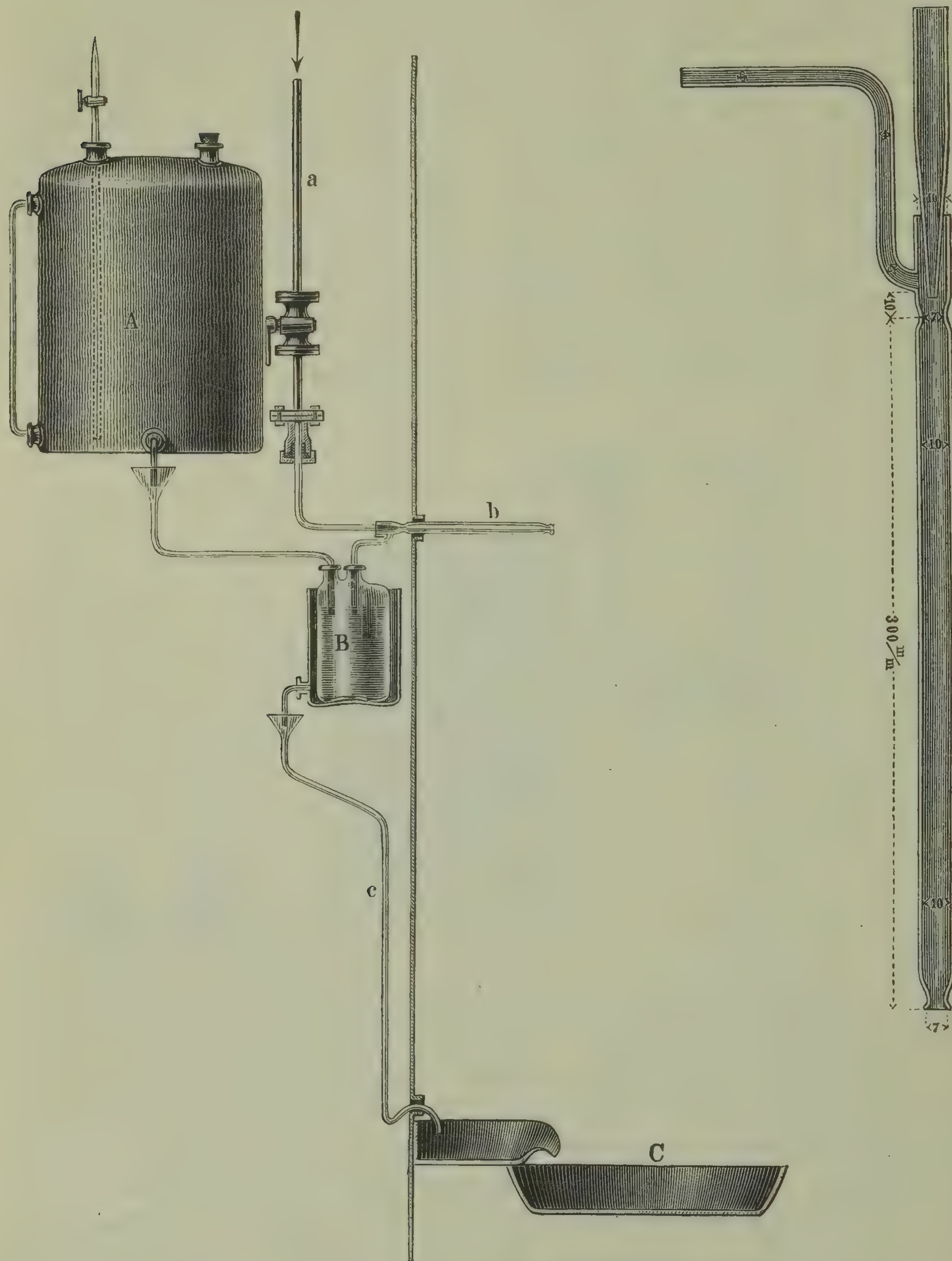


leicht über das Glasrohr des Injektors geschoben werden kann, so daß letzteres 10 cm in das erstere hineinragt. Die Dichtung erfolgt, wie bereits erwähnt, durch ein Stückchen Gummirohr, welches lange haltbar bleibt, da es infolge des Ineinanderschiebens der Glasrohre durch eine Luftschicht von der Salpetersäure getrennt bleibt. Das Rohr *n*, welches mit dem Glashahn *h* versehen ist, ragt einige Zentimeter in den erweiterten Glaskörper hinein und endet dort in einer Spitze mit einer etwa 2 mm Durchmesser haltenden Ausflußöffnung. Diese Weite genügt, um die größte Menge Salpetersäure zu liefern, welche der Betrieb erfordert. Über das Rohrende *n* endlich wird ein etwas weiteres Rohr geschoben, welches in die Säureflasche oder besser in ein zweihalsiges großes Tongefäß hineinragt, welches als Salpetersäurebehälter dient. Die Dichtung wird hier in derselben Weise erreicht, wie bei dem Rohre *m*.

Sobald das Dampfventil geöffnet ist, wird die Luft durch die saugende

Wirkung des Dampfstrahles in dem Apparate verdünnt, die Säure daher bei Öffnung des Glashahnes angesaugt. Die durch die unter dem Hahn befindliche Spitze in den U-förmigen Apparat einfließende Säure füllt bald den Schenkel *m* bis zum eingefügten Saugrohre des Injektors, welches die Säure

Fig. 215. Fig. 216.



dann weiter führt. In dem anderen Schenkel bleibt verdünnte Luft eingeschlossen, so daß der aus der Spitze ausfließende Strahl stets sichtbar bleibt und zur Schätzung der zufließenden Säuremenge dient. Der Hahn ist am Schlüssel mit einem langen, auf einem geteilten Kreisbogen laufenden Zeiger versehen, so daß die feinste Einstellung des Hahnes ermöglicht ist. Die Niveau-

differenzen im Salpetersäurebehälter üben auf den Zufluß der Säure wenig oder gar keinen Einfluß aus, da die saugende Kraft des Apparates in allen Fällen mehr Säure zu heben vermag, als die Durchgangsöffnung des Hahnes dem Betriebserforderniß entsprechend zu liefern hat.

Die Salpetersäure wird auf diesem Wege in staubartiger Form unmittelbar unter oder neben dem Eintritt der Röstgase direkt in die Hauptkammer eingeführt und augenblicklich in die innigste Berührung mit den Gasen gebracht, und zwar, was wesentlich ist, gleichzeitig unter Zuführung des nötigen Wasserdampfes. Der Erfolg ist ein überraschender, was sich namentlich bei Inbetriebsetzung eines Kammersystems geltend macht. In wenigen Stunden ist der Betrieb, falls es nicht an schwefliger Säure mangelte, in regelmäßigstem Gange. Die Vorkammern und Kaskaden werden entbehrlich. Nitrose Bodensäure zeigt sich in der Hauptkammer nur noch bei großer Unachtsamkeit des Aufsehers, obgleich die Salpetersäure direkt in die Hauptkammer eingeführt wird.

Einen anderen Apparat zu demselben Zwecke, welchen Herr Direktor Dr. Stroof in Griesheim konstruiert hat, kann ich durch die Freundlichkeit dieses Herrn durch die Fig. 215 u. 216 (a. v. S.) erläutern, von welchen Fig. 215 die allgemeine Disposition, Fig. 216 die spezielle Konstruktion des Injektors *b* zeigt, welcher, wie man sieht, auf einem von Liebigs Apparate etwas verschiedenen Prinzipe beruht. Die Salpetersäure fließt aus der Mariotteschen Flasche *A* in die Woulffsche Flasche *B*, welche in einem Glascylinder steht, der unten mit einem Tubulus und Ablaufrohr *c* versehen ist, damit bei etwaigem Versagen des Injektors die Säure auf die in der Bleikammer aufgestellte Kaskade *C* gelangen kann. Aus der Flasche *B* wird die Säure durch den ganz aus Glas bestehenden Injektor *b* (in Fig. 216 in ein Viertel natürlicher Größe gezeigt) abgesaugt. Seine Dampfeinströmungsspitze steht durch eine Stopfbüchse, genau so, wie sie bei Wasserstandsgläsern angewendet wird, mit der Dampfleitung *a* in Verbindung. Am besten eignen sich zu solchen Spitzen gut gekühlte, ausgezogene Wasserstandsröhren. Die Spitze ragt in den Sauger nur lose ein, so daß etwas Luft mit eingesaugt wird und Bruch durch Ausdehnung nicht stattfinden kann. Bei $1^1/_2$ Atm. Druck kann der Injektor in 24 Stunden 800 kg Salpetersäure zerstäuben, wobei er zugleich durch das in die Woulffsche Flasche eintauchende Rohr etwas Luft mitnimmt. Die Ausmündung des Injektorrohres muß sich etwas verengern und dann wieder erweitern, ähnlich wie bei den Mundstücken der Feuerspritzen, da sich sonst an dieser Stelle Tropfen ansammeln, welche unzerstäubt abfließen. Die Zerstäubung ist eine vollkommene, und im Vergleiche zu Kaskaden eine entschiedene Salpetererspranis zu bemerken.

Dr. Burgemeister (Wagners Jahresb. 1880, S. 228) benutzt einen Zerstäuber aus Platin ohne Goldlötung (die sich bald auflöst), mit einer darunter mündenden, 3 bis 4 mm weiten Dampfdüse, deren innerer Teil aus Platin, der außerhalb der Kammern befindliche Teil aus Kupfer besteht. Beide Röhren gehen durch eine in der Kammerwand eingelötete Bleihülse, in der sie mit Glycerinkitt eingekittet sind.

In Freiberg, wo man wegen der dort unvermeidlichen vollständigen Ab-

kühlung der Röstgase keinen Gloverturm anwenden kann, führte man früher die Salpetersäure durch Kaskaden ein. Diese sind jetzt durch von Wolf konstruierte und in Fig. 217 u. 218 gezeigte Glasinjektoren ersetzt worden. Ein Glasrohr a_1 von 28 mm Durchmesser ist bei a mit einem engeren Zentralrohre a_2 verschmolzen. Bei b befinden sich drei Glasvorsprünge, um das innere Rohr a_2 zu stützen, und bei c vier solcher, um die Platinkapillare d zu stützen. a_1 besitzt einen Trichter e zum Einlauf der Salpetersäure. Die aus Platiniridium bestehende Kapillare d ist mit einem Dampfrohre verbunden und wird im Zentrum von a_2 durch einen Kautschukstopfen f und die Glasvorsprünge $c\,c$ gehalten. Die Mündung von a_1 ist 6 bis 7 mm weit. Die Salpetersäure

Fig. 217.

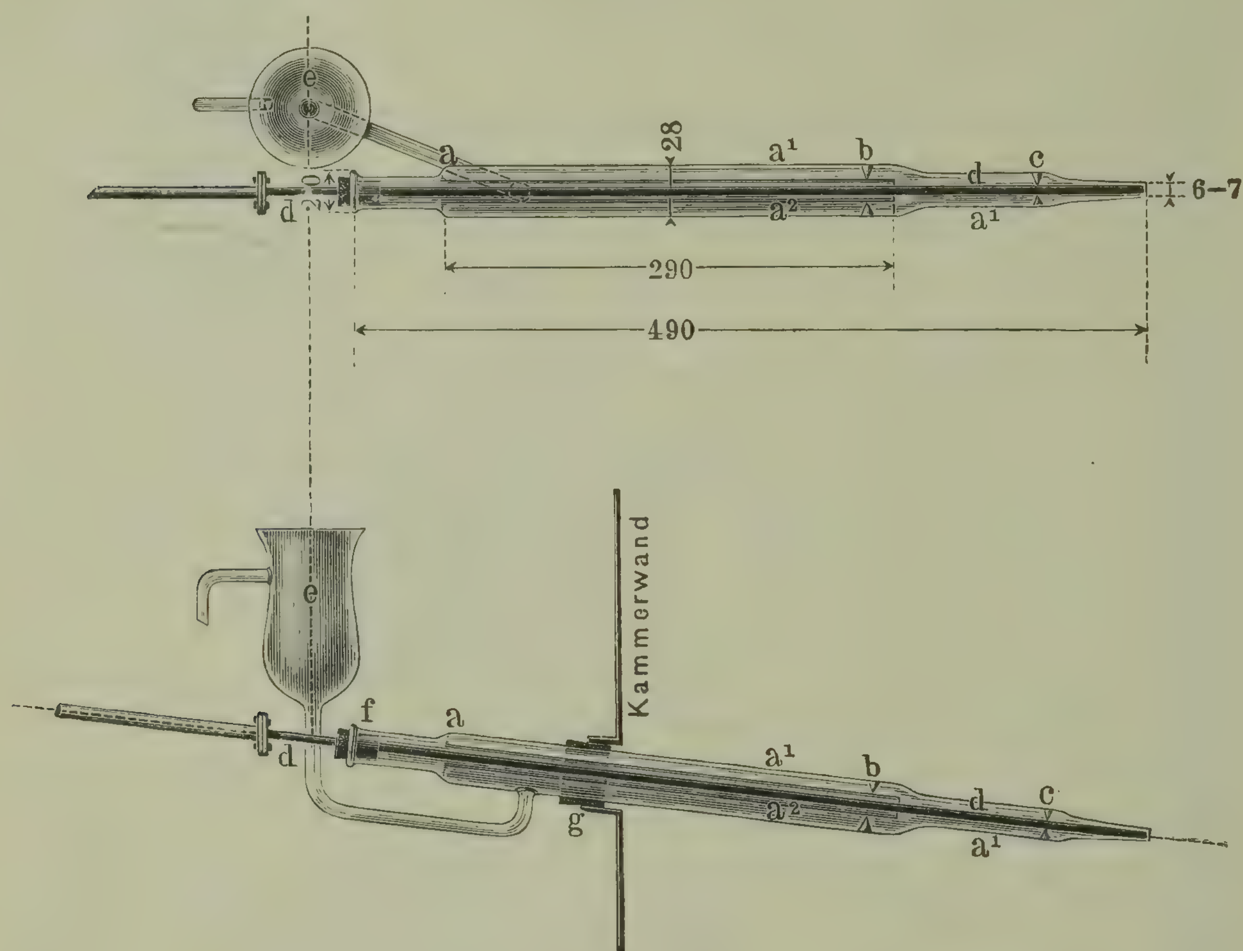


Fig. 218.

fließt durch e in den ringförmigen Raum zwischen a_1 und a_2 und wird durch den aus der Platinkapillare ausströmenden Dampf in der Kammer zerstäubt. Das Ganze ist in der Kammerwand bei g durch eine Kautschukverbindung befestigt, so daß man es leicht herausnehmen und reinigen kann.

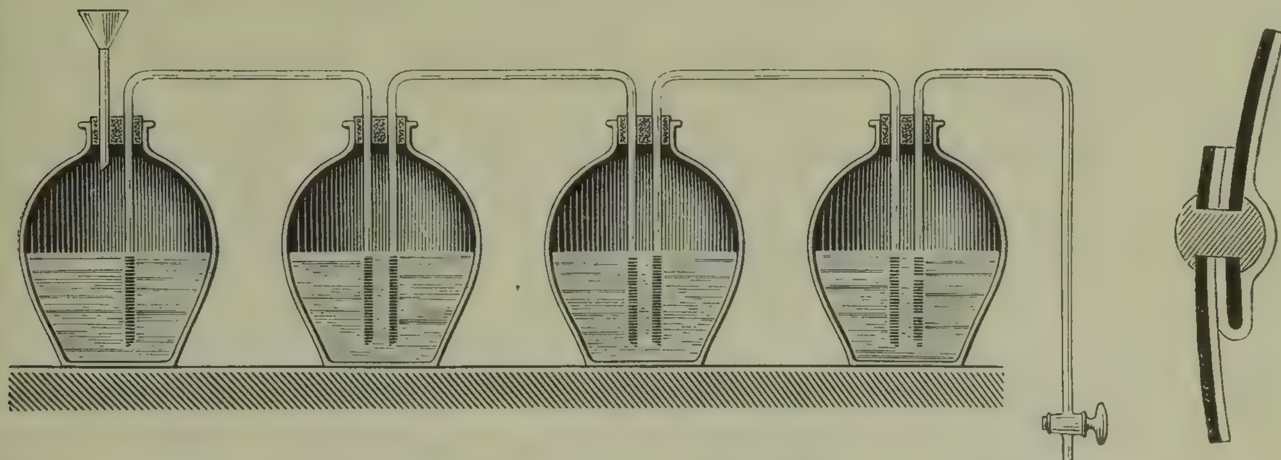
Potut (D. R.-P. Nr. 122 920) führt Salpetersäure (oder Lösung von Natriumnitrat, s. u.) durch einen Dampfinjektor in die vom Gloverturm zur ersten Kammer führende Röhre ein, mit der lächerlichen Behauptung, daß man dadurch zwei Drittel der Salpetersäure im Vergleich dazu erspare, wenn man sie durch den Glover oder direkt in die erste Kammer einführe.

Andere injizieren auch in die letzte Kammer etwas Salpetersäure, wie wir weiter unten sehen werden.

Die Aufbewahrung der Salpetersäure auf den Kammern oder dem Gloverturm erfolgt meist in großen Tonkrügen, oder in einer Anzahl kleinerer

Krüge, oder gewöhnlicher gläserner Säureballons, welche alle durch Glasheber in der Art verbunden sind, daß der Ablauf nur von einem derselben mittels eines mit Hahn versehenen Hebers geschieht (Fig. 219). Größere Gefäße für Salpetersäure kann man aus einzelnen Steinplatten unter Anwendung eines Kittes aus feinpulverigem Asbest und verdünnter Wasserglaslösung zusammen-

Fig. 219. Fig. 220.



setzen, welchen man zur Konsistenz von Glaserkitt zusammenknetet, am besten unter Beimengung von gemahlenem Schwerspat (vergl. S. 102).

E. Pohl (Deutsch. Pat. Nr. 30188) verwendet eiserne Gefäße, welche inwendig mit in Paraffin getränktem Asbesttuch ausgekleidet sind. Die Nietung des eisernen Mantels erfolgt in der in Fig. 220 gezeigten Art, wobei die Säure nirgends mit dem Metall in Berührung kommt.

Einführung einer wässerigen Lösung von Natronsalpeter.

Schon vor vielen Jahren ließen manche Fabriken eine Lösung von Natronsalpeter in dünnem Strahle in die Bleikammern einfließen. Dies ist schon längst aufgegeben worden, weil man dabei nicht allein Natriumsulfat in die Säure einführt, was für viele Zwecke nicht angeht, sondern auch an der Einflußstelle eine Korrosion des Bleies durch die Salpetersäure fast gar nicht zu vermeiden ist. Dieselbe Methode in wenig veränderter Form ist als ein englisches Erfindungspatent von Burnard (14. August 1875) wieder aufgetaucht, ohne viel praktischen Erfolg zu haben. Man sollte den Natronsalpeter als Lösung in dünnem Strahle direkt in die Bleikammer einführen, am besten gleich gemischt mit Schwefelsäure durch eine Art Injektor mittels eines Dampfstrahles, also ganz ähnlich dem Sprengelschen Wasserstaub (s. u.). Der Hauptvorteil des Verfahrens wurde darin gesucht, daß dabei nicht, wie bei dem Erhitzen des Salpeters mit Schwefelsäure durch das heiße Ofengas, die salpetrige Säure zu niedrigerem Oxyde (N_2O) oder Stickstoff reduziert werde. Dieser Vorteil ist aber jedenfalls ein sehr geringer, schon darum, weil eine solche Zersetzung bei dem großen Sauerstoffüberschuß in den Röstgasen nicht in merklicher Weise stattfindet (vergl. S. 456 f.); er wird jedenfalls bei weitem durch den in der Praxis gefundenen Nachteil überwogen, daß die Salpeterlösung durch den Dampfstrahl nicht lange genug in Suspension gehalten wird, um durch die Kammergase zersetzt zu werden, und somit eine Menge flüssiger Salpetersäure auf dem

Boden der Kammer anlangt, mit den daraus stets folgenden üblen Resultaten. Auch muß man so viel Dampf dazu anwenden, wozu ja noch der aus dem Gloverturme stammende und der durch die Verdampfung der Salpeterlösung selbst erzeugte kommt, daß die Säure in der ersten Kammer viel zu schwach für den Gebrauch wird. Zwar behauptet der Patentträger, durch seine Methode 1 Proz. Salpeter vom Gewichte des Pyrits zu ersparen, aber das werden ihm wenige glauben. Später (Chem. News 37, 203) spricht er nicht mehr von Salpeterersparnis, sondern behauptet nur, man könne ganz gut dabei starke Kammersäure erzielen.

Dagegen scheint es tunlich, den Salpeter als wässerige Lösung oder auch aufgelöst in Kammersäure durch den Gloverturm zugleich mit der Kammersäure und Nitrose einlaufen zu lassen, wo er also im Turme selbst sofort unter Bildung von Natriumsulfat und Salpetersäure zersetzt wird, und wobei die Salpetersäure durch die denitrierende Wirkung des Turmes vollständig in gasförmige Stickstoffoxyde übergeht. Natürlich ist dieses Verfahren, ebenso wie das vorige, auf den Fall beschränkt, daß das Natriumsulfat nichts schadet, wenn z. B. sämtliche Säure des Gloverturmes zur Sulfatfabrikation, für Superphosphat und dergl. bestimmt ist. Es stellt unstreitig die einfachst denkbare Art der Salpetereinführung vor, welche sämtliche Vorzüge der Einführung von Salpetersäure in flüssiger oder in Dampfform vereinigt: leichte Regulierung, Einführung beliebiger Mengen auf einmal, völlige Vermeidung von Gasverlusten, absolute Ausnutzung des Salpeters, Wegfallen aller Einrichtungen zur Zersetzung des Salpeters oder zur Fabrikation der Salpetersäure, Ersparnis von Arbeitslohn und Kohlen (bei Salpetersäure), Vermeidung der Unannehmlichkeit des Handhabens entweder von Glasballons mit Salpetersäure oder von feurig-flüssigem Natriumbisulfat — einem nie recht vorteilhaft zu verwertenden Artikel.

Diesen Vorteilen steht freilich ein Nachteil gegenüber, der in den meisten Fabriken zur Aufgebung des Verfahrens geführt hat. Man findet nämlich, daß das auf diese Weise entstehende Natriumsulfat in den Türmen, Reservoirs und Verbindungsröhren kristallisiert und Verstopfungen veranlaßt. Man müßte zwei Glovertürme haben, und nur einen davon für Gay-Lussacsäure, den anderen nur für Säure zur Sulfatfabrikation brauchen. Dies würde sehr unbequem und für kleinere Fabriken gar nicht durchführbar sein.

Blinkhorn (Engl. Pat. Nr. 1084, S. 1878) läßt eine Lösung von Natriumnitrat vom spez. Gew. 1,35 in regelmäßigem Strome auf Schwefelsäure laufen, die sich in einer vom Pyritofengas geheizten Pfanne befindet, und zieht die Lösung von Natriumsulfat von Zeit zu Zeit ab. Auf diesem Wege wird kaum alles Nitrat zersetzt werden; auch ist die saure Lösung von Natriumsulfat kaum zu verwenden.

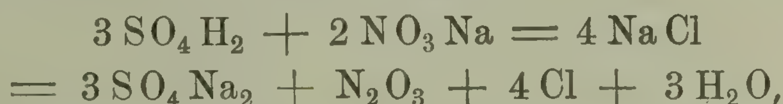
Potut (Deutsch. Pat. Nr. 125 005) will eine Lösung von Natriumnitrat zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer zerstäubt einblasen (vergl. S. 461).

Speisung der Kammern mit salpetrigen Gasen, die als Nebenprodukt bei Oxydationen erhalten werden.

Einige früher gemachte und teilweise in der Praxis ausgeführte Vorschläge haben sich keines nachhaltigen Erfolges erfreuen können. So hat man z. B. in Frankreich versucht, als Nebenprodukt bei der Entwickelung der Salpetergase noch Oxalsäure zu gewinnen, indem man Melasse mit Salpetersäure erhitzte und die salpetrige Säure in die Kammer führte. Die Ausbeute an Oxalsäure war aber nicht hinreichend groß, um mit deren Fabrikation aus Sägespänen durch schmelzende Alkalien konkurrieren zu können.

Ebensowenig hat ein Vorschlag von Laing und Cossins Erfolg gehabt, Natronsalpeter mit arseniger Säure oder Chromoxyd zu erhitzen, um arsensaure oder chromsaure Alkalien und daneben salpetrige Säure für den Bleikammerprozeß zu gewinnen (Wagners Jahresber. f. 1862, S. 207). Dagegen ist es gewiß tunlich, daß die bei der Fabrikation von Arsensäure oder Antimonsäure mittels arseniger resp. antimoniger Säure und Salpetersäure, bei derjenigen von Phtalsäure und Naphtalintetrachlorür und Salpetersäure u. s. w. die frei werdenden und in der ersten Zeit dieser Fabrikation so gut wie verloren gehenden Stickstoffoxyde in eine Bleikammer geleitet würden, gesetzt, es sei eine solche vorhanden. Dieser Vorschlag hat jedoch wenig Bedeutung, seitdem es gelungen ist, durch bloße Berührung mit überschüssiger Luft und Wasser den größten Teil der Stickstoffoxyde wieder zu Salpetersäure zu regenerieren, was in den betreffenden Fabriken jetzt regelmäßig, meist mittels eines „Plattenturmes", S. 107, geschieht.

Ein eigentümlicher, eine Zeitlang in der Tennantschen Fabrik in Glasgow ausgeführter Prozeß ist der von Dunlop erfundene (Dingl. polyt. Journ. **151**, 48); er ist jedoch schon längst wieder aufgegeben worden. Dunlops Verfahren ist zwar sehr sinnreich und arbeitet gut, ist aber kompliziert und verlangt gleichzeitige Darstellung von Chlorkalk. Man zersetzt dabei ein Gemenge von Kochsalz, Natriumsalpeter und Schwefelsäure in großen eisernen Cylindern. Die Hauptreaktion dabei ist jedenfalls folgende:



$$3\,SO_4H_2 + 2\,NO_3Na = 4\,NaCl$$
$$= 3\,SO_4Na_2 + N_2O_3 + 4\,Cl + 3\,H_2O,$$

aber nur bei Einhaltung bestimmter Temperaturgrenzen wird die Reduktion nicht weiter als bis zu salpetriger Säure gehen. Es bleibt also ein Rückstand von Natriumsulfat, während Chlor und salpetrige Säure sich gasförmig entwickeln. Man trennt beide Gase, indem man sie durch eine längere Reihe von bleiernen Woulffschen Flaschen streichen läßt, welche mit Schwefelsäure von 1,75 spez. Gew. gefüllt sind; die letztere hält die salpetrige Säure zurück und verwandelt sich in starke „Nitrose", welche in derselben Art wie gewöhnliche Nitrose (s. später) zur Verwendung kommt; das Chlor aber geht unabsorbiert durch und wird in Chlorkalkkammern zu Nutze gemacht. Der Vorteil bei dem Prozesse ist also der, daß man aus dem Kochsalz direkt ohne Darstellung von Salzsäure und ohne Aufwand von Braunstein Chlor erhält; der Nachteil be-

steht darin, daß man die Nitrose mit Wasser verdünnen und nachher wieder konzentrieren muß (dieses wird jedenfalls jetzt durch den Gloverturm beseitigt sein), und daß man sehr leicht Stickstoffverbindungen verliert, neben recht großer Komplikation des ganzen Apparates.

Schon seit vielen Jahren wird zu Ütikon bei Zürich der größte Teil des Salpeters für die Kammern dadurch erspart, daß man die bei der Fabrikation von Eisenbeize durch Behandlung von Eisenvitriol mit Salpetersäure und etwas Schwefelsäure entstehenden Dämpfe in die Kammern leitet. Neuerdings ist dazu die Fabrikation von Kupfervitriol aus metallischem Kupfer, Schwefelsäure und Salpetersäure gekommen. In beiden Fällen entwickeln sich Gemenge von Stickstoffoxyden, die man früher einfach in die Luft gehen ließ, neuerdings allerdings wohl meist durch Zufuhr von Luft und Wasser in Plattentürmen und dergleichen wieder zu Salpetersäure regeneriert. Zu Ütikon läßt man sie ganz einfach in die Kammern gehen, wo sie ganz dieselben Dienste tun, als wenn man die Salpetersäure direkt verwendet hätte.

Zufuhr von Wasser in Dampf- oder Staubform.

Das zur Bildung von H_2SO_4 und zur Verdünnung derselben bis auf den für die Kammerarbeit erforderlichen Grad dienende Wasser muß den Gasen im Zustande möglichst feiner Verteilung dargeboten werden. Früher geschah dies überall und geschieht auch heute noch in der Mehrzahl der Fälle durch Einblasen einer gewissen Menge von Wasserdampf, der nach dem Ausströmen sich zu einem sehr feinen Nebel von flüssigen Tröpfchen verdichtet; in anderen Fällen aber durch Injizieren von mechanisch zerstäubtem Wasser.

Der Wasserdampf

wird stets in einem gewöhnlichen Dampfkessel entwickelt, nachdem die über den Schwefel- oder Kiesöfen liegenden Kessel allgemein aufgegeben worden sind. Die Dampfkessel haben ganz die übliche Konstruktion, und ist nur dieses zu bemerken, daß die für Speisung der Bleikammern mit Wasserdampf bestimmten Kessel meist für einen niedrigen Druck eingerichtet sind; sie arbeiten selten bei über 2 Atm. Druck, meist nur bei 1 bis $1^1/_2$ Atm.; namentlich in England arbeitet man oft bei $^1/_2$ bis $^2/_3$ Atm. Dagegen arbeitet man in Südfrankreich mit 3 bis $3^1/_2$ Atm. Druck. Ein hoher Druck hat gar keinen Zweck, wo es sich nur um Speisung mit Feuchtigkeit in solcher Form handelt, daß ein größerer Raum dadurch erfüllt wird, und schon wenig gespannter Dampf erfüllt diese Funktion, ebenso wie die weitere einer Beförderung des Zuges. Wenig gespannter Dampf läßt sich auch leichter auf derselben Höhe der Spannung erhalten, wie stark gespannter, und gerade dieses ist für den regelmäßigen Betrieb der Schwefelsäurefabrikation von großer Wichtigkeit. Es nützt nichts, daß der Betriebsführer den Dampfstrom noch so genau reguliert, wenn nach kurzem die Spannung im Dampfkessel entweder höher oder niedriger geworden ist; das kommt aber eben bei hochgespanntem Dampfe viel leichter vor, als bei

Niederdruck. Freilich wird bei hochgespanntem Dampfe die Kondensation zu flüssigem Wasser in den Rohrleitungen weniger schnell eintreten; doch läßt sich dies durch gute Wärmeschutzmasse sehr verringern (s. u.). Nur der Grund ließe sich für den hochgespannten Dampf anführen, daß man ihn besser über die ganze Kammer verteilen könne, während zu wenig gespannter Dampf sich schon bald nach seiner Einströmungsstelle zu flüssigem Wasser verdichte und einen großen Teil der Kammer ohne Wasser oder Dampf lasse. Daß dieser, freilich von manchen kontinentalen Fabrikanten als selbstverständlich angenommene Satz auf einer vorgefaßten, aber irrigen Meinung beruht, zeigt das Beispiel der Engländer, welche fast sämtlich mit wenig gespanntem Dampfe arbeiten, wie oben erwähnt, dabei nur einen einzigen Dampfstrahl in einer Schmalseite der Kammer anwenden, und doch finden, daß sich eine genügende Menge von Feuchtigkeit bis an das andere Ende der Kammer verbreitet (was ich freilich doch nicht für ein gutes System halte; vergl. S. 467).

Natürlich kann man wenig gespannten Dampf auch aus einem bei Hochdruck arbeitenden Kessel mittels eines Reduktionsventils erhalten und daher kann in kleineren Fabriken ein und derselbe Kessel gleichzeitig zur Speisung der Kammern und zum Betriebe der Steinbrechmaschinen, Luftpumpen und dergleichen dienen.

In Oker z. B. stehen die Kessel unter einem Drucke von 3 bis 3,5 Atmosphären; für die Kammern wird der Dampf aber auf 1 bis $1^1/_2$ Atm. herabreduziert.

Es ist sozusagen selbstverständlich, daß die Kammern mit dem Abdampf von solchen Maschinen gespeist werden können, welche hinter den Kolben noch etwas Spannung haben. Die Verwertung des Abdampfes der Gay-Lussac-Luftpumpe für diesen Zweck war von mir längst viele Jahre in der Praxis ausgeübt worden, wie dies im Jahre 1879 in der ersten Auflage dieses Werkes **1**, 370 und 524, in der zweiten S. 380 und 487 beschrieben ist. Ganz dieselbe Sache ist erst im Jahre 1886 von Sprengel zum Gegenstande eines englischen Patentes gemacht worden.

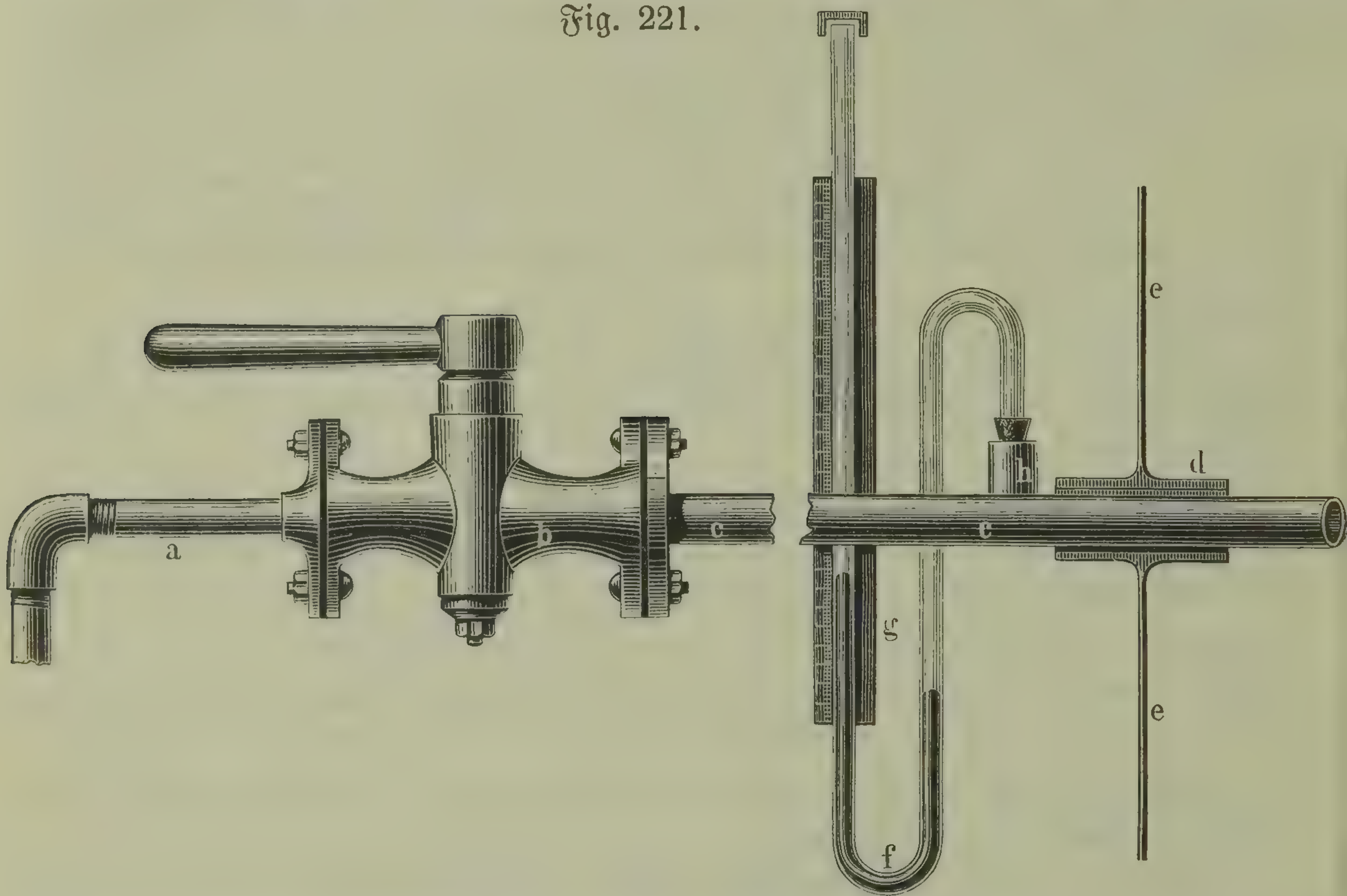
Um die völlige Gleichmäßigkeit der Dampfspannung kontrollieren zu können, worauf für einen geregelten Kammerbetrieb so viel ankommt, findet man in manchen größeren Fabriken Registriermanometer (siehe die Beschreibung eines solchen von Schäffer und Budenberg in Dingl. polyt. Journ. **227**, 519). Man findet dann die Dampfspannung an einem Papierblatt aufgezeichnet, das um eine Trommel gewickelt ist, welche sich in 24 Stunden einmal um ihre Achse dreht.

Die Leitung des Dampfes vom Dampfkessel nach den Kammern geschieht gewöhnlich in gußeisernen Röhren, welche mit einer oder mehreren Abzweigungen für jede einzelne Kammer versehen sind. Die Hauptröhren jedenfalls, und womöglich auch die Zweigröhren, sollten bei ihrer großen Länge mit Umhüllungen versehen sein, um die Wärmeausstrahlung möglichst zu beschränken, wozu es ja sehr viele Mittel gibt; sonst wird man einen empfindlichen Verlust durch Kondensation in den Leitungsröhren erleiden. Jedenfalls müssen sie so angelegt sein, daß sie vom Kessel aus immer etwas ansteigen,

und daß das kondensierte Wasser nach dem Kessel zurücklaufen kann; wo aus lokalen Rücksichten dieser Vorschrift nicht genügt werden kann, müssen an den verschiedenen niedrigsten Stellen automatisch wirkende Dampftöpfe zur Entfernung des Kondensationswassers angebracht sein, was bei engeren Dampfröhren überhaupt immer das Sicherste ist.

Die Dimensionen der Hauptleitung richten sich natürlich nach der Anzahl und Größe der dadurch zu versorgenden Kammern; schon um etwaige Druckstörungen auszugleichen, legt man, wo mehrere Dampfkessel erforderlich sind, diese nebeneinander und gibt ihnen eine Hauptleitung mit Abzweigungen für jedes einzelne System. Die Abzweigungen für jede Kammer brauchen nicht über 25 mm lichte Weite zu haben, selbst wo die Kammern groß (bis 2000 cbm) sind und nur ein Dampfstrahl vorhanden ist. Sie werden aus

Fig. 221.



schmiedeeisernen, gezogenen Röhren *a* (bisweilen aus Kupferröhren) gemacht, bis zu kurzem Abstande von den Kammern, wo sie dann in einen Hahn oder ein Ventil *b* ausgehen, und an diesen ist dann ein Bleirohr *c* von gleicher Weite befestigt, welches in die Kammer selbst hineinragt. Dieses Bleirohr ist nicht direkt in die Kammerwand *e* eingelötet, sondern in die letztere ist ein kurzes, weiteres Bleirohr *d* eingesetzt, und das Dampfrohr ist nur lose in dasselbe eingesteckt und mit Teerkitt und dergleichen gedichtet (s. Fig. 221). Zuweilen findet sich statt dessen nur ein Kautschukpfropf, welcher aber nicht lange vorhält. Man kann dann bei Verstopfung der Ausströmungsöffnung durch Bleisulfat das Dampfrohr leicht herausziehen und reinigen, und kann es sich ersparen, Mundstücke von Platina anzubringen, wie dies von Scheurer-Kestner vorgeschlagen worden ist.

Zugleich ist aus der betreffenden Figur noch eine andere Einrichtung zu ersehen, welche ungemein empfehlenswert ist, nämlich ein einfaches Queck-

silbermanometer, bestehend aus einem gebogenen Glasrohre f, mit einer Skala g, eingesetzt in einen Stutzen h des Bleirohres c vermittelst eines Kautschukstopfens. Dieses Manometer, welches nicht nur viel billiger, sondern auch viel dauerhafter ist, als ein Metallmanometer in dieser Lage sein würde, gestattet es, den Druck unmittelbar vor dem Einströmen des Dampfes hinter dem Regulierungshahne b zu beobachten, und gibt damit dem Betriebsleiter ein äußerst genaues Mittel zur Beurteilung und Regulierung der Dampfeinströmung in die Hand. Etwa kondensiertes Wasser in dem Manometer läßt sich leicht in Rechnung ziehen.

Ein gut schließender Dampfhahn ist einem Ventile mit Rädchen vorzuziehen, weil man dem letzteren gar nicht ansehen kann, wie weit es geöffnet ist, während man an dem Hahngriff sogar einen Gradbogen anbringen kann, welcher seine Stellung ganz genau festzusetzen erlaubt.

Selbsttätige Dampfregulatoren, wenn sie wirklich ihre Schuldigkeit tun, ersparen viel Mühe, können aber doch beständige Überwachung von seiten des Betriebsführers nicht entbehrlich machen, da die Maschinerie leicht in Unordnung kommt.

In England wird meist für jede Kammer nur ein Dampfstrahl angewendet, welchen man in der Richtung des Zuges gehen läßt. Gewöhnlich mündet das Dampfrohr neben, unter, oder selbst in dem Verbindungsrohre, welches das Gas von den Kiesöfen, dem Gloverturm oder der nächst vorhergehenden Kammer aus einführt, und unterstützt dadurch dessen Zugkraft wesentlich. Manche ziehen es vor, den Dampf ganz oben, manche, ihn mehr in der Mitte der schmalen Kammerwand einzuführen. Freilich läßt sich mit einem einzigen Dampfstrahle nur auskommen, wenn die Länge der Kammer nicht über 30 m oder höchstens 40 m ist; bei längeren Kammern würde er nicht bis an das Ende unkondensiert bleiben. Übrigens ist dieses System insofern ganz rationell, als hierbei der vordere Teil der Kammer, welcher die meiste Säure macht und daher auch den meisten Dampf braucht, ihn auf diesem Wege wirklich erhält; doch gilt dies nicht von der ersten Kammer, die vom Gloverturm her so viel Wasserdampf erhält, daß ein Dampfstrahl an ihrer Stirnseite durchaus nicht angebracht ist.

Der Dampf sollte in die Kammer an der Decke oder doch am oberen Teile der Seitenwand eintreten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es nicht günstig ist, den Dampf im unteren Teile der Kammer einzuleiten.

Die meisten Fachmänner stimmen heute darin überein, daß es unrichtig ist, den Dampf nur an einer Stelle in die Kammer zu leiten. Man sollte sie nicht der zufälligen Speisung ihrer verschiedenen Teile mit Feuchtigkeit überlassen, sondern jeder Teil sollte gerade so viel empfangen, wie er braucht.

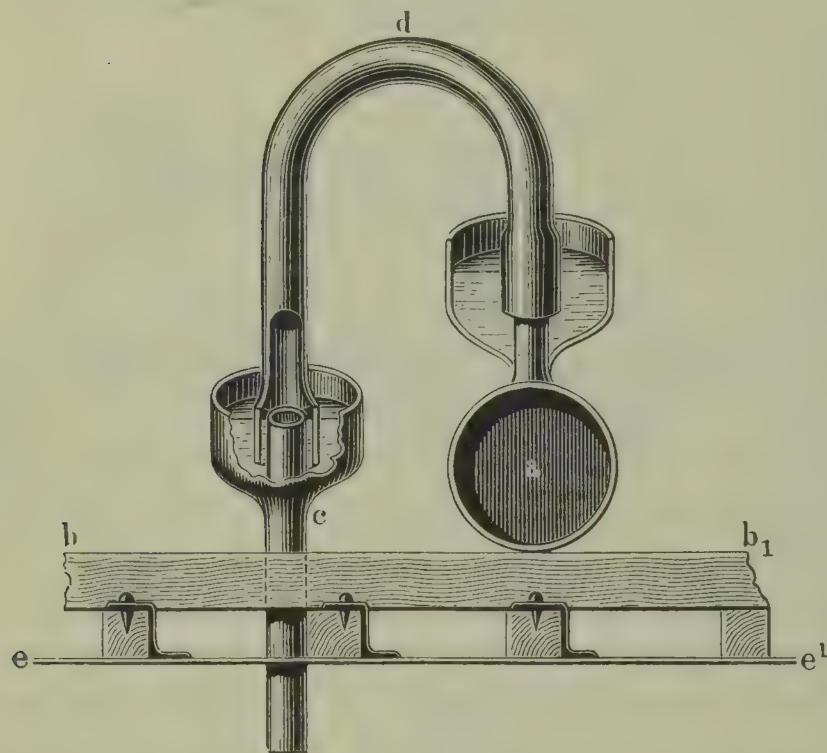
Auf dem Kontinent haben es ohnehin die meisten Fabrikanten stets vorgezogen, mehrere Dampfstrahlen für jede Kammer anzuwenden, um sich von allen Zufälligkeiten in der richtigen Verteilung, die bei Anwendung eines einzelnen Dampfstrahles eintreten können, frei zu machen. Diese Zweigstrahlen werden in rechtem Winkel zur Zugrichtung eingeführt, entweder in den langen Kammerwänden, nicht weit von der Decke, oder am gewöhnlichsten durch die

Kammerdecke selbst, wo man dann die einzelnen Strahlen von dort aus leicht einstellen kann. So liegt z. B. in den Fabriken zu Oker das Dampfrohr oben auf den Kammern; es gehen von ihm in Abständen von je 5,25 m Zweigröhren von 2 cm Weite in die Kammern, aus denen der Dampf durch mehrere kleine Öffnungen dicht unter der Kammerdecke nach verschiedenen Richtungen hin ausströmt. Man wendet dort eine Dampfpressung von 2 Atm. an (Bräuning, a. a. O., S. 137). Die meisten kontinentalen Fabriken haben eine ähnliche Einrichtung.

Wo ein Gloverturm vorhanden ist, braucht der erste Dampfstrahl nicht gleich vorn in die erste Kammer einzutreten, sondern erst 6 bis 10 m oder noch weiter hin, da die Kammer vorn schon vom Gloverturm genug Dampf empfängt.

Ein Apparat, durch welchen man den Dampf an vielen Stellen der Kammer einführen und ihn dabei doch an einer einzigen Stelle regulieren kann, wird von Scheurer-Kestner beschrieben (in Wurtz' Dict. d. Chimie 3, 149) und durch die Zeichnung Fig. 222 veranschaulicht. *a* ist ein Hauptrohr von Kupfer, welches auf der Mitte der Kammerdecke ee^1 hinläuft und durch das Holzstück bb_1 gehalten wird, ebenso wie die Zweigröhren *c*. Die letzteren sind in Entfernungen von je 5 m abwechselnd zur Rechten und zur Linken angebracht; sie sind von Blei und gehen durch die Kammerdecke hindurch, sind auch darin eingelötet. Der mit Strohseil überzogene Arm *d* dient dazu, um die Kommunikation zwischen *a* und *c* herzustellen. Wie man sieht, haben beide Röhren an der Verbindungsstelle nur Wasserverschlüsse, und kann also nur ganz außerordentlich niederer Dampfdruck angewendet werden. Das Hauptrohr *a* wird durch einen Hahn abgeschlossen und der Dampfstrom dadurch reguliert. Der Dampf tritt am vorderen Ende der Kammer in das Rohr, wird also hauptsächlich durch die ersten Zweigröhren ausströmen, wo er am meisten gebraucht wird, weil zu anfang noch am meisten unveränderte schweflige Säure vorhanden ist. Das Rohr *a* muß Fall haben, um das kondensierte Wasser entleeren zu können. (Diese Einrichtung scheint kaum einen Vorteil gegenüber einfachen Abzweigungen von einer geschlossenen Dampfröhre, dagegen den großen Nachteil zu haben, daß man nur einen höchst unbedeutenden Druck anwenden kann, und beim geringsten Überschreiten desselben das Wasser aus den Bechern von *a* und *c* herausgeworfen wird. Auch

Fig. 222.



kann man auf diesem Wege nicht so leicht die verschiedenen Teile der Kammer nach Bedarf mit verschiedenen Dampfmengen versorgen.)

Völlig unsinnig, wie ich nicht anstehe zu erklären, ist die Art, wie bei dem in Payens Précis de Chimie industrielle (bis zur neuesten Auflage von 1877) abgebildeten und nach ihm von den meisten früheren Lehrbüchern gezeichneten Kammersysteme die Dampfeinströmung angebracht ist, nämlich zum Teil durch den Boden der Bleikammer, also durch die Bodensäure hindurch. Es ist einem Praktiker kaum denkbar, daß dieses System, wenn es wirklich irgendwo in Blei, nicht nur auf dem Papiere, ausgeführt worden ist, nicht schon beim ersten Umbau der Kammern abgeschafft worden ist; denn die Erschütterung durch den Dampfstrahl wird allmählich ein Lecken an der Löthstelle hervorrufen, dem man nicht abhelfen kann, weil man gar nicht an den Boden heran kann, der Dielung wegen; und wenn man diese, zum Schaden des Kammerbodens, wegschnitte, so könnte man vor der herablaufenden Säure nicht arbeiten, bis die ganze Kammer entleert ist! Und warum sollte man alles dies riskieren, wenn gar kein Grund vorhanden ist, die Dampfröhren gerade so zu legen?

Die Gesamtmenge des für ein Kammersystem benötigten Dampfes, welche man zur Beurteilung des nötigen Kesselraumes und der Dimensionen der Hauptröhren annähernd kennen muß, hängt natürlich in erster Linie von der Menge des verbrannten Schwefels ab, in zweiter aber davon, ob ein Gloverturm vorhanden ist oder nicht, und in dritter davon, auf welche Stärke man die Säure in den Kammern bringt. Allgemeine Regeln lassen sich also nicht gut aufstellen. Die beiden letzteren Bedingungen sind zum Teil voneinander abhängig, da, je stärker die Kammersäure gemacht wird, um so weniger Wasser im Gloverturm verdampft wird, und umgekehrt. Wenn wir, um in England häufig vorkommende Verhältnisse anzuwenden, annehmen, daß die Kammersäure sämtlich 55° B. stark gemacht und im Gloverturm auf 61° B. gebracht werde, so stellt sich der Bedarf an Wasserdampf wie folgt.

Für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels werden erfordert:

1. zur Bildung von $\frac{98}{32}$ Schwefelsäurehydrat $\frac{18}{32}$ Wasser . . = 0,5625 kg

2. zur Verdünnung desselben auf 1,615 spez. Gew. (= 70 Proz. SO_4H_2) $\frac{30 \times 98}{70 \times 32}$ . . . . = 1,3125 kg

1,8750 kg

Davon geht mit den fortgehenden Gasen nichts verloren, da diese durch ziemlich starke Schwefelsäure im Gay-Lussacturm streichen. Im Gegenteil wird davon erspart bei Anwendung des Gloverturms, wobei eine Konzentration von 1,615 (70 Proz.) auf 1,73 (80 Proz.) eintritt. Das entsprechende Wasser beträgt $\frac{10 \times 98}{70 \times 32}$ . . . . = 0,4375 kg

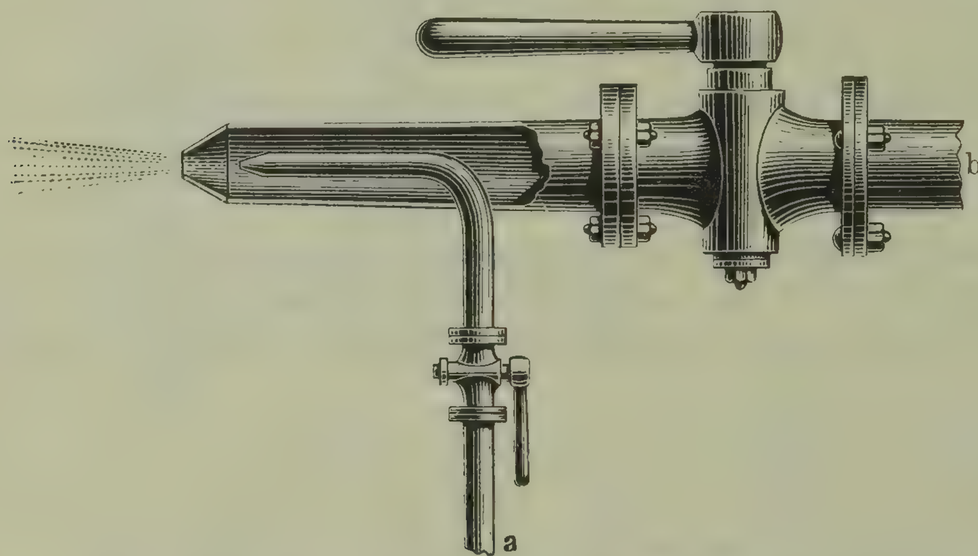
es bleiben also übrig 1,4375 kg,

welche in den Kammern selbst geführt werden müssen; dazu muß man dann noch ein gewisses Quantum zurechnen für den in den Leitungsröhren sich zu Wasser verdichtenden Dampf; aber es liegt auf der Hand, daß man dafür keinen allgemeinen Ansatz machen kann, weil hierbei alles von der Länge, Umhüllung u. s. w. der Röhren abhängt. Alles in allem gerechnet muß man ohne Gloverturm mindestens das Zweiundeinhalbfache und mit demselben das Doppelte des verbrannten Schwefels an Wasserdampf im Dampfkessel erzeugen. Wo, wie stets auf dem Kontinent, die Kammersäure verdünnter gemacht wird, wird sich natürlich der Bedarf an Dampf entsprechend höher stellen.

Anwendung von zerstäubtem Wasser.

Statt der Speisung der Kammern mit Wasserdampf ist von Sprengel (englisches Patent vom 1. Oktober 1873) die Speisung mit staubförmig verteiltem, flüssigem Wasser vorgeschlagen worden. Seine Gründe sind folgende: daß der Dampf das Volumen der Gase durch seine Hitze noch vergrößert, und infolgedessen mehr Kammerraum und Salpeter gebraucht wird, und daß man dieses vermeiden könne durch Einführnng des Wassers in flüssiger, nur hinreichend verteilter Form; zweitens, daß man auch die Kosten der Verdampfung auf demselben Wege ersparen könne. Das Wasser wird bei ihm allerdings selbst durch Anwendung von Dampf zerstäubt, indem ein Dampfstrahl von

Fig. 223.



zwei Atmosphären Pressung durch eine Platinspitze inmitten eines Wasserstrahles entweicht, wie es Fig. 223 zeigt (wo *a* das Dampfrohr, *b* das Wasserrohr bedeutet), aber dabei sollen 20 Gewichtsteile Dampf 80 Gewichtsteile Wasser in einen Nebel verwandeln. Solche Strahlen werden in den Kammerseiten, je 12 m voneinander abstehend, angebracht und mit Wasser von einem hochstehenden Reservoir versehen. Sprengel behauptet, daß auf diesem Wege zwei Drittel der Kohlen erspart werden, wofür ihm als Beispiel die Düngerfabrik zu Barking Creek diente, wo zugleich an Schwefelkies $6^1/_2$ Proz. und an Salpeter $14^3/_4$ Proz. erspart worden sein soll. Jene Fabrik besaß keinen Gay-Lussac- oder Gloverturm. Bei Fabriken, die mit Gloverturm arbeiten, gibt Sprengel zu, daß die Ersparnis an Kohlen ein Drittel weniger ausmachen werde. (Obiges ist einem Zirkular von Sprengel vom 20. Juli 1875

entnommen, dessen wesentlicher Inhalt in den Chem. News 1875, 32, 150 reproduziert ist.)

Man muß natürlich den Wasser- und Dampfhahn genau aufeinander regulieren, und die beiden Ausströmungsöffnungen müssen eine ganz spezielle Form haben, damit wirklich ganz feiner Wasserstaub und nicht gröbere Tropfen entstehen, welche sofort zu Boden fallen und nur dazu dienen, die Kammersäure zu verdünnen (vergl. S. 472).

Ein anderes Verfahren zur Zerstäubung von Wasser statt eines Dampfstrahles ist in der Chemischen Fabrik Griesheim und daraufhin mit großem Erfolge in anderen Fabriken eingeführt worden. Die Zerstäubung des Wassers wird hier nicht durch einen Dampfstrahl, sondern dadurch hervorgebracht, daß man das Wasser unter mindestens zwei Atmosphären Druck aus einer Platinspitze ausströmen und gegen ein Platinscheibchen anprallen läßt. Zwei Reihen solcher Wasserstrahlen sind auf der Kammerdecke in Entfernungen von 6 m angebracht. Hierdurch wird die ganze Kammer mit einem Wassernebel angefüllt, welcher mit dem vom Gloverturm kommenden Dampf das sämtliche für den Prozeß nötige Wasser liefert. Das Wasser muß sorgfältig filtriert werden, weil sonst die Ausströmungsöffnungen bald verstopft sein würden; dafür erspart man aber die erhebliche Ausgabe für Dampferzeugung. Die früher gehegte Furcht, daß die Einführung des Wassers in flüssiger statt in Dampfform die Temperatur unter die für den Kammerprozeß günstigste Grenze herabmindern könne, ist vollkommen grundlos. Zu Griesheim bemerkte man, daß die vom Gloverturm mit 35° ankommenden Gase in der Kammer bald auf 50° kamen. Ähnliche Bemerkungen sind oft gemacht worden; am ausgedehntesten von Lunge und Näf (vergl. im 7. Kap.). Dies erklärt sich leicht dadurch, daß die infolge der chemischen Reaktionen frei werdende Wärme viel bedeutender als die vom Dampfe hineingebrachte ist, und daß sogar die durch das Eintreten von flüssigem Wasser hervorgebrachte lokale Abkühlung in den meisten Fällen nur günstig wirken kann (vergl. nächstes Kapitel).

Man könnte gegen die Einführung des nötigen Wassers in Staubform einwenden, daß Dampf doch vorzuziehen sei, weil er auf seinem Wege durch die Kammer nur allmählich kondensiert und auf diesem Wege die Feuchtigkeit gleichmäßiger in der Kammer verteilt würde. Aber dieser Einwurf hat keine Geltung, und würde sie nicht haben, selbst wenn keine Schwefelsäure in der Kammer wäre. Eine Berechnung zeigt, daß das für jedes Kilogramm Schwefel eingeführte Gas, nämlich 8345 Liter bei 50° und 760 mm Druck, nur 0,6868 kg Wasserdampf enthalten kann, während die ganze für Bildung von gewöhnlicher Kammersäure erforderliche Wassermenge beinahe das Vierfache hiervon beträgt; daher müssen drei Viertel des in die Kammer eintretenden Dampfes jedenfalls sofort zu Wasser kondensiert werden. Die in der ersten Auflage, S. 329 und 330 gegebene Berechnung Schwarzenbergs wird hier nicht wiederholt, weil sie die Tatsache außer acht läßt, daß die Spannung des Wasserdampfes in der Kammer durch die Gegenwart von Schwefelsäure bedeutend verringert wird, weshalb die Berechnung für unsere Zwecke nutzlos ist. Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1881, p. 52) wendet in richtiger Weise Regnaults Tabelle der

Spannung von Wasserdampf in Schwefelsäuren verschiedener Stärke auf den vorliegenden Fall an, und gibt eine Kurve, welche es gestattet, die Spannung für jede dazwischen liegende Konzentration zu finden. Aber auch dies ist nicht richtig für den hauptsächlich arbeitenden Teil der Kammern, da Regnaults Bestimmungen nur bis 35° gehen, also lange nicht bis zu der gewöhnlichen Kammertemperatur, und es nicht zulässig ist, Spannungen bei 60°, 80° und darüber durch einfache Anwendung von Regnaults Tabelle oder Hurters Kurve abzulesen. Diese Lücke ist durch eine längere Beobachtungsreihe von Sorel ausgefüllt worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 272). Sorels Tabelle erstreckt sich auf Säuren von 44 bis 82 Proz. H_2SO_4, und auf Temperaturen von 10 bis 95°. Wir haben sie oben S. 165 abgedruckt, mit Hinzufügung der den Prozentgehalten entsprechenden Volumgewichte, was für den praktischen Gebrauch bequemer ist. Am Schlusse dieses Kapitels geben wir auch noch eine Tabelle, welche diese Dampfspannungen bei der Reduktion von Gasvolumen auf die Bedingungen der Kammeratmosphäre in Berechnung zieht.

Die Bedeutung dieser Tabelle soll an dieser Stelle nur an einem einzigen Beispiele erläutert werden. In einem speziellen Falle war die Temperatur dicht an der Kammerwand 80°; die an dieser herablaufende Säure hatte 52,5° B. (57,2° D.) = 66 Proz. H_2SO_4, und die Wasserdampfspannung an dieser Stelle war demnach = 39 mm. Nur 6 cm innerhalb der Kammer war die Temperatur schon 95°; aber bei dieser Temperatur muß eine Säure, deren Wasserdampfspannung = 39 mm ist, schon eine Stärke von 56,5° B. (64,5° D.) = 72,33 Proz. H_2SO_4 haben, und dies war wirklich der Fall. Wir werden die Wichtigkeit hiervon im 7. Kapitel besser verstehen.

In Anbetracht der großen, durch die Gegenwart der Schwefelsäure bedingten Verringerung der Wasserdampfspannung müssen wir schließen, daß der in die Kammer eingeführte Dampf fast sofort zu einem Flüssigkeitsnebel kondensiert wird, und dies muß die angebliche Überlegenheit des Dampfes gegenüber einem genügend fein zerstäubten Wasserstrahl beinahe auf Null herabdrücken.

Allerdings muß das Wasser äußerst fein zerstäubt sein; sonst, wenn es als wirklicher Regen heruntertropft, verdünnt es die Kammersäure in unerträglicher Weise, was um so schädlicher wirkt, als die verdünnte Säure auf der stärkeren Kammersäure schwimmt und lange Zeit nichts davon an der Stelle bemerkt wird, wo man die Säure abzieht, bis sie auch dort erscheint, wo es dann aber zu spät ist, um das Übel schnell abzustellen. Dieser Unfall wird eintreten, wenn die Ausströmungsspitzen nicht recht funktionieren, und dies hat verschiedene Fabriken dazu gebracht, die sonst so günstige Einführung des Wassers in Staubform wieder aufzugeben.

Eine Form eines Platinzerstäubers, konstruiert von F. Benker in Paris, ist in Fig. 224 (a. f. S.) in natürlicher Größe gezeigt. Die Entfernung zwischen der Ausströmungsöffnung *a* und den Anprallscheibchen *b* ist verstellbar, indem *b* mittels einer Spindel hin und her bewegt werden kann, auf deren oberen Teil ein feines Gewinde geschnitten ist, welches in einer Mutter *c* an der Spitze der cylindrischen Erweiterung läuft. Schraube und Mutter sind

aus einer Legierung von Platin und Iridium gemacht, welche sich nicht abnutzen kann. Man kann auf diesem Wege leicht die beste Entfernung zwischen *a* und *b* herausfinden, und nach völliger Entfernung von *b* die Öffnung *a* leicht reinigen.

Die neueste Form, die Benker den Platiniridiumspitzen gibt, ist in Fig. 225 gezeigt. Hier ist das Plättchen nicht mehr verstellbar und die Düse ist durch eine Umkleidung von Hartblei geschützt.

Eine andere Art von Zerstäubern sind die Gebr. Körtingschen „Streudüsen", die auf der Benutzung der Zentrifugalkraft beruhen. Dieser Zerstäuber (Fig. 226, aus Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 404) enthält in der

Fig. 224.

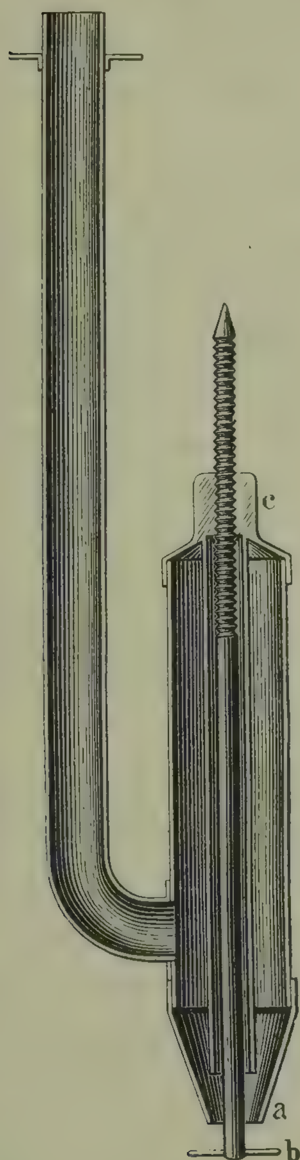


Fig. 225.

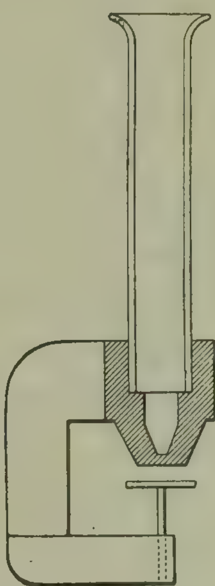
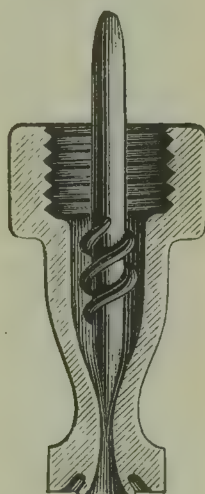


Fig. 226.

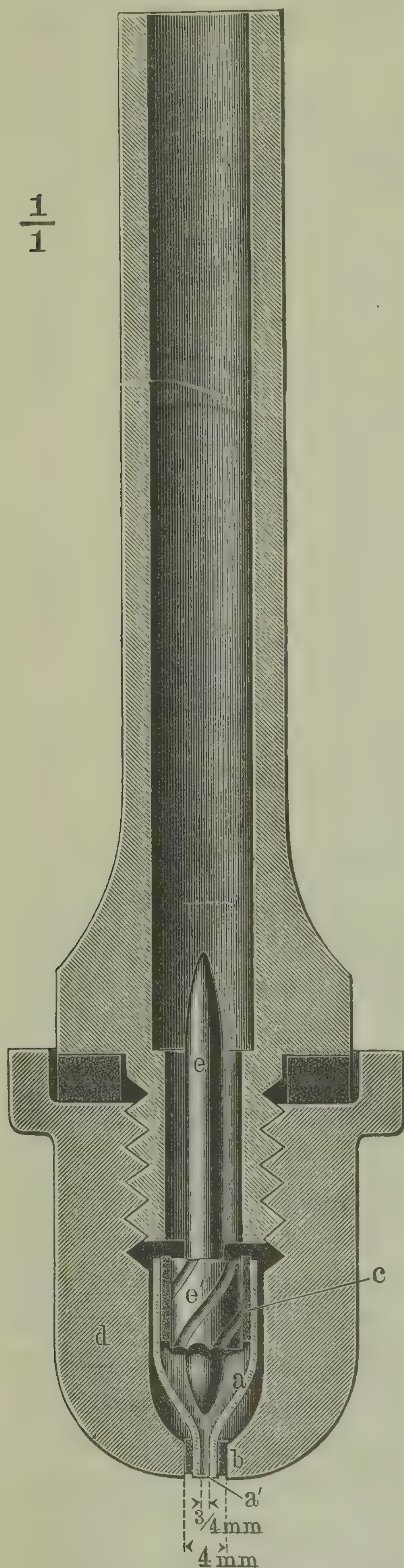


Verengerung eine Metallspirale, welche durch den Druck der Flüssigkeit an ihrem Orte festgehalten wird, während die Flüssigkeit bei ihrem Wege durch den schraubenförmigen Kanal eine kreisende Bewegung annimmt, so daß sie beim Austritt gleichmäßig nach allen Seiten hin als ein kegelförmiger Nebel zerstäubt wird. Die Öffnung und Spiralfeder können für jeden gewünschten Grad der Feinheit des Nebels eingerichtet werden. Dieser Apparat ist ursprünglich zur Befeuchtung der Luft in Baumwollspinnereien und dergleichen, zur Niederschlagung von Staub, zur Absorption von Säuredämpfen u. s. f. bestimmt. Er ist aber auch mehrfach aus Platin angefertigt und zur Zerstäubung von Wasser für Bleikammern angewendet worden. Diese „Streudüsen" wurden zu diesem Zwecke zuerst aus Hartblei mit Platinfutter gemacht, aber dies hielt die zerstörende Wirkung der Kammeratmosphäre nicht aus und mußte durch massive Platindüsen ersetzt werden. Selbst diese aber halten sich nicht so gut wie gläserne Austrittsspitzen, wie sie in Fig. 227 gezeigt sind. Das Glasrohr *a* ist bei *a'* zu einer Spitze ausgezogen und hier ganz gerade abgeschnitten, damit das Wasser ganz zentral und nicht etwa seitwärts herauskommt. Man reguliert die Öffnung

so, daß in 24 Stunden 900 bis 1000 Liter Wasser ausströmen können; sie wird etwa $^3/_4$ mm weit sein müssen.

Das Glasröhrchen *a* wird in dem Hartbleimundstück *d* mittels eines dünnen Kautschukringes *b* in der Art befestigt, daß es nicht frei hervorragt und durch den Wasserdruck selbst dicht gehalten wird. Innerhalb *a* befindet sich die Körting-Spirale *e* aus Bronze, die hier, wo keine Säure dazu kommt, sich gut hält und durch das dicke Kautschukrohr *c* festgehalten wird. Dieser Apparat ist in der Seitenwand der Kammer in solcher Weise angebracht, daß der Strahl in horizontaler Richtung herauskommt und daß man das Ganze behufs Reinigung oder Einsetzens einer neuen Spitze leicht herausnehmen kann.

Fig. 227.



Wenn man das Glasröhrchen in das Hartbleimundstück *b* einsetzt, was man am besten so tut, daß beim Einsetzen die Öffnung nach oben gerichtet ist, so braucht man *a*, dessen Spitze vorher aus dem Ringe *b* überzogen ist, nicht fest einzudrücken oder gerade zu richten, sondern nur mit einer drehenden Bewegung zu fixieren, das übrige besorgt später der Wasserstrahl sicherer und besser. Bei 3 bis 5 Atm. Wasserdruck und gut regulierter Spitze kommen keine Tröpfchen, sondern ein in ruhiger Luft dahinwallender Staub.

Diese Zerstäuber haben sich in einer der größten Fabriken seit vielen Jahren bewährt; man bezieht die Streudüsen wie gewöhnlich, und fertigt die gläsernen Mundstücke selbst an, wie sie hier mit allen Einzelheiten gezeigt sind.

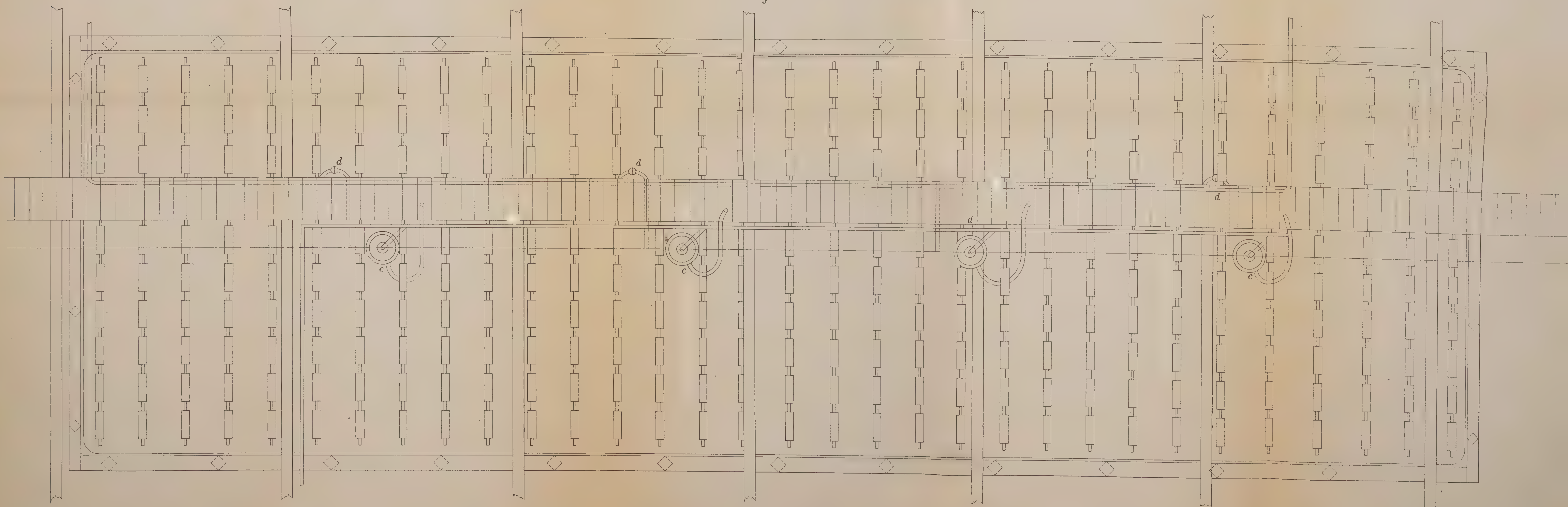
Für alle Arten von Wasserzerstäubern muß das Wasser sorgfältig filtriert sein, am besten durch Schwammfilter, um Verstopfungen vorzubeugen. Benker bringt außerdem vor jedem Zerstäuber noch ein Metallsieb an. Er arbeitet bei $2^1/_2$ bis 5 Atm. Druck. Zu diesem Zwecke bringt er einen kleinen Druckkessel an, 0,8 bis 1 m weit, 2 bis 3 m hoch, der anfangs mit ein wenig Druckluft in Gang gesetzt wird, worauf dann die Nachspeisung mittels der Speisepumpe nun selbst ausreicht. Man muß nur von Zeit zu Zeit zusehen, ob die Pumpe nicht zu viel Wasser liefert, und muß in diesem Falle den Hahn etwas abstellen.

Zu Seite 475.

Massstab 1:50.

Fig. 228.

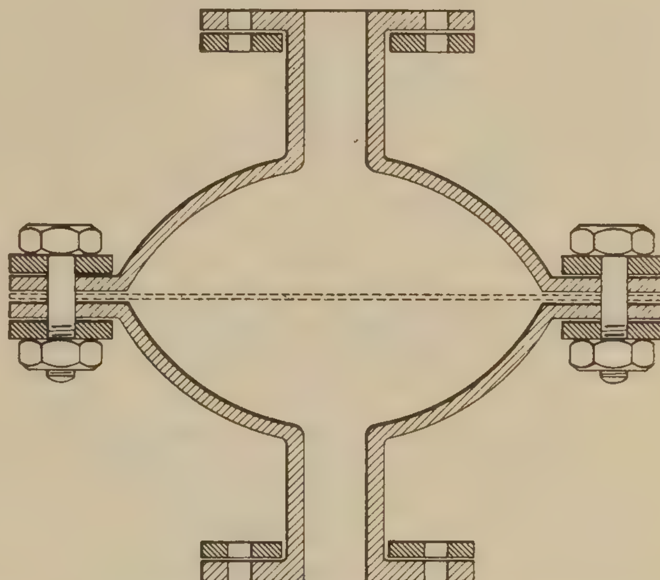
Fig. 229.



Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in

Die ganze von Benker zu diesem Zwecke getroffene Einrichtung, die zugleich eine Darstellung der von ihm für den „Intensivbetrieb" gebauten Kammern gibt, ist in Fig. 228 u. 229 gezeigt. Fig. 230 zeigt das kleine, vor jedem Zerstäuber angebrachte Filter in größerem Maßstabe. *A* ist eine kleine Luftpumpe, *B* der Druckkessel, der aus einem alten Dampfkessel hergestellt werden kann. Auf ihm befinden sich zwei Sicherheitsventile, ein sehr kleines (*a*) für die Luft und ein größeres (*b*) für das Wasser. Letzteres muß mit $1/2$ kg mehr als *a* belastet sein und muß groß genug sein, damit die ganze durch die Wasserpumpe *D* gelieferte Wassermenge daraus ausfließen kann, sonst kann ein Platzen des Kessels *B* eintreten. Das Wasser sollte aber in regelmäßiger Arbeit nie über 30 cm unter der Decke des Kessels stehen. Zwischen der Wasserpumpe *D* und dem Kessel *B* ist das Schwammfilter *C* eingeschaltet. Die Pumpe *D* ist eine gewöhnliche Kesselspeisepumpe und läuft ununterbrochen. Die Druckleitung *EE* führt das Wasser auf die Kammerdecke und enthält dort von je 5 zu 5 m Abzweigungen *c*, *c*, *c*, jede versehen mit einem Hahne und dahinter einem kleinen, aus Blei bestehenden Filter (Fig. 230), das inwendig ein sehr feines Drahtsieb enthält. Das Wasserrohr tritt dann in Schwanenhalsform durch die Kammerdecke hindurch und endet dort in den Platinzerstäuber, Fig. 225, statt dessen man aber natürlich auch den (anderweitig sehr gut bewährten) Körtingschen Zerstäuber mit Glasdüse, Fig. 227, verwenden kann.

Fig. 230.



Der Druck im Kessel *B* und weiterhin wird durch die Pumpe *D* unterhalten; der Druckluftthahn auf *B* wird nur von Zeit zu Zeit einen Augenblick geöffnet, um die durch den Druck von Wasser gelöste Luft zu ersetzen.

Ein besonderer Vorteil der Einführung von flüssigem Wasser in Staubform ist der, daß dabei die Kammertemperatur niedriger als bei Wasserdampf bleibt, da im ersteren Falle nicht das Freiwerden von latenter Wärme ins Spiel kommt. Wir werden im 7. Kapitel sehen, wie nützlich eine solche Kühlwirkung ist. Der einzige Nachteil des Verfahrens ist der, daß die Öffnung der Zerstäuber leicht durch Schmutz verstopft, oder aber durch Abnutzung erweitert wird. Das erstere läßt sich durch sorgfältiges Filtrieren des Wassers, das letztere durch passende Konstruktion des Zerstäubers vermeiden. Glas- oder Steinzeugspitzen halten dabei besser als solche aus Platin. Dieses Verfahren wird seit vielen Jahren in einer Anzahl von vorzüglich geleiteten Fabriken, z. B. in Griesheim, Aussig, Ütikon, und an vielen Orten in Frankreich ausgeübt. Wo es fehlgeschlagen ist, kann man das ganz bestimmt ungenügender Beaufsichtigung zuschreiben.

Allerdings muß man während der kalten Wintertage den hinteren Teil des Kammersystems daneben noch mit etwas Dampf speisen.

Einrichtungen zur Hervorbringung des Zuges in den Bleikammern.

Der zum Betriebe von Bleikammern erforderliche Zug wird auf verschiedenen Wegen hervorgebracht, zunächst und hauptsächlich durch die hohe Temperatur, mit der die Gase die Röstöfen verlassen, um in die Kammern einzutreten, wodurch auch die größere Dichte der Röstgase im Vergleich zu atmosphärischer Luft im kalten Zustande mehr als aufgewogen wird. Wir werden diese Faktoren für die verschiedenen Fälle berechnen (hauptsächlich nach Schwarzenberg), unter Zugrundelegung folgender Werthe für die Dichte der Gase und Dämpfe bei 0° und 760 mm Druck [1]).

Bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber

wiegt 1 Liter	trockene atmosphärische Luft . . .	1,2932	g
„ 1 „	Sauerstoff	1,4298	„
„ 1 „	Stickstoff	1,2562	„
„ 1 „	schweflige Säure	2,8731	„
„ 1 „	Wasserdampf	0,804343	„

Wir beginnen mit den Röstgasen aus Schwefelöfen, deren Normalzusammensetzung S. 343 ff. $= 0{,}1123\,SO_2 + 0{,}0977\,O + 0{,}7900\,N$ pro Einheitsvolum berechnet worden ist, 1 Liter davon muß also bei 0° und 760 mm Druck wiegen:

$$0{,}1123 \times 2{,}8731 + 0{,}0977 \times 1{,}4298 + 0{,}79 \times 1{,}2562 = 1{,}4547\ \text{g}.$$

Wenn wir die Temperatur beim Austritt aus dem Schwefelofen = 100° annehmen (was erheblich unter der Wirklichkeit liegt), so würden die obigen 1,4547 g den Raum von $\frac{273 + 100}{273} = 1{,}3663$ Liter einnehmen, und 1 Liter des Röstgases von 100° würde $\frac{1{,}4547}{1{,}3663} = 1{,}0647$ g wiegen.

1 Liter atmosphärische Luft von 0° und 760 mm Druck wiegt 1,2932 g, bei 20° würde dieses Liter den Raum von 1,0733 Liter, bei 35° den Raum von 1,1282 Liter einnehmen, so daß selbst bei der höchsten Sommertemperatur von 35° 1 Liter Luft noch $\frac{1{,}2932}{1{,}1282} = 1{,}1463$ g wiegen und somit erheblich schwerer als Röstgas von 100° sein muß.

Bei vorstehender Rechnung brauchte der in der Atmosphäre in wechselnder Menge enthaltene Wasserdampf nicht berücksichtigt zu werden, weil dieser durch

---

[1]) Diese Werte weichen von den heute als genau angenommen so wenig ab, daß die Endergebnisse dadurch durchaus nicht verändert werden.

seine Ausdehnung im heißen Schwefelofen den Unterschied zwischen dem Gewicht des Gasgemenges und dem der schwereren Luft nur vergrößern kann.

Infolge davon, daß das Gasgemenge im senkrechten Kanal des Schwefelofens leichter ist als die Luft, muß es oben aus demselben mit einer Geschwindigkeit in die Bleikammer einströmen, welche dem Übergewicht des Druckes, den die Atmosphäre unten darauf ausübt, entspricht. Es muß folglich auf die bereits in der Bleikammer befindlichen Gase pressend wirken. Seine Geschwindigkeit oder die Zugkraft wächst mit zunehmender Höhe des senkrechten Kanals, der als Kamin wirkt, und es ist deshalb vorteilhaft, diesen möglichst hoch oben in die Bleikammer einmünden zu lassen. Indem man dadurch einen Überfluß von Zugkraft verfügbar macht, sichert man sich die Zuführung der nötigen Luftmenge, die man dann nach Bedürfnis durch Verengung der Einströmungsöffnungen mäßigen kann.

Eine zweite Ursache des Zuges ist die Bildung der Schwefelsäure selbst, da der Raum, welchen die dazu verbrauchten Gase einnahmen, nicht leer bleiben kann, vielmehr sofort wieder gefüllt werden muß. Die Verdichtung der Gase zu Schwefelsäure wirkt saugend auf die Umgebung.

Als dritte Ursache des Zuges wirkt endlich das senkrechte Abzugsrohr oder der Kamin, wodurch die nicht verdichteten Gase aus der letzten Bleikammer fortgeführt werden, oder vielmehr diese darin aufsteigenden Gase selbst. Da diese den gesamten in die Bleikammer gelangten Stickstoff und nur 5 Vol.-Proz. des schwereren Sauerstoffs enthalten (1 Liter eines Gemenges von 95 Vol. N + 5 Vol O wiegt 1,263, gegenüber atmosphärischer Luft = 1,293), da sie in der Regel wärmer sind als die atmosphärische Luft, niemals aber kälter sein können, so müssen sie notwendig leichter sein als letztere. Dies ist ohne weiteres einleuchtend, so daß es überflüssig scheint, zum Beweise die Gewichtsberechnungen auszuführen.

Wenn man die Stickstoffsäuren nicht durch einen besonderen Prozeß, welchen wir später besprechen werden, wieder gewinnt, so enthalten die Gase allerdings einen Teil jener Säuren und eine kleine Menge von Schwefeldioxyd, wodurch sich ihr spezifisches Gewicht etwas vergrößert. Wir werden aber später sehen, daß dieser Einfluß nur sehr gering sein kann und gegen die Ursachen, welche die Verkleinerung des spezifischen Gewichtes bewirken, verschwindet.

Die Zugkraft, welche durch die angeführten Ursachen entsteht, bedingt die Menge von Luft, die durch Öffnungen von bestimmter Größe in den Apparat einströmen kann. Wir haben schon oben mitgeteilt, daß es nicht genügt, bloß diejenige Luftmenge einzuführen, welche zur Umwandlung des gesamten verbrannten Schwefels in Schwefelsäure nötig ist, daß vielmehr zu einem guten Erfolge des Prozesses ein Überschuß von Sauerstoff erforderlich ist, welcher erfahrungsgemäß etwa 5 Vol.-Proz. der aus dem Bleikammersystem ausströmenden, nicht zur Bildung von Schwefelsäure brauchbaren Gase betragen soll. Wir haben auch bereits zu einem anderen Zwecke a. a. O. berechnet, daß, um dieser Forderung zu entsprechen, auf je 14 Vol.-Tle. Schwefeldioxyd, welches 14 Vol.-Tle. Sauerstoff enthalten und weitere 7 Vol.-Tle. dieses Gases

zur Umwandlung in Schwefelsäure bedürfen, außerdem noch 5,18 Vol.-Tle. Sauerstoff als Überschuß erforderlich sind, und daß mit diesen

$$
\begin{array}{rl}
14 + 7 + 5{,}18 = 21 + 5{,}18 = & 26{,}18 \text{ Vol.-Tln. Sauerstoff,} \\
79 + 19{,}50 = & 98{,}50 \text{ Vol.-Tle. Stickstoff,} \\
\hline
\text{also zusammen } 100 + 24{,}68 = & 124{,}68 \text{ Vol.-Tle. atmosphärische Luft}
\end{array}
$$

für je 14,00 Vol.-Tle. Schwefeldioxyd, welche zur Schwefelsäurebildung erzeugt werden sollen, in die Bleikammern eingeführt werden müssen. Hieraus berechnet sich, daß für je 1 Vol.-Tl. Schwefeldioxyd $\frac{124{,}67}{14} = 8{,}906$ Vol.-Tle. Luft nötig sind.

Nun wiegt aber 1 Liter Schwefeldioxyd bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber 2,8731 g. Das Schwefeldioxyd besteht aus gleichen Teilen Schwefel und Sauerstoff; hiernach enthält 1 Liter bei 0° und 760 mm Spannung

$$
\begin{array}{rl}
\frac{2{,}8731}{2} = & 1{,}43655 \text{ g Schwefel} \\
\text{und } & 1{,}43655 \text{ „ Sauerstoff} \\
\hline
\text{Summa } & 2{,}87310 \text{ g.}
\end{array}
$$

Es sind folglich für je 1,43655 g Schwefel, welche verbraucht werden sollen, 8,906 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung nötig. Daraus berechnet sich, nach der Proportion

$$1{,}43655 : 1000 = 8{,}906 : x,$$

daß für je 1000 g oder 1 kg Schwefel $\frac{8906}{1{,}43655} = 6199$ Liter oder 6,199 cbm Luft von 0° und 760 mm Druck $= 6{,}199 \times 1{,}2932 = 8{,}017$ kg in den Schwefelofen eingeführt werden müssen. Bei 20° nimmt dieses Gewicht das Volum $\frac{273 + 20}{273} \times 6199 = 6653$ Liter ein.

Um nun noch die Feuchtigkeit der Luft in Berücksichtigung zu ziehen, müssen wir für mit Feuchtigkeit gesättigte Luft die Wasserdampfspannung e nach der Formel $V' = \frac{V \times 760}{b - e}$ einführen, wo b den Barometerstand bedeutet. Bei 20° ist $e = 17{,}4$ mm, also werden für $b = 760$ die obigen 6653 Liter den Raum von 6809 Liter bei völliger Sättigung mit Wasserdampf einnehmen, d. h. 2,34 Proz. mehr als bei völlig trockener Luft. Es lohnt also nicht, die Veränderungen des Feuchtigkeitsgehaltes in der Luft in Berechnung zu ziehen.

Nach obigem ist es ohne weiteres klar, daß das Luftvolum, welches durchschnittlich für einen gewissen Verbrauch von Schwefel nötig ist, auch von der Höhe des Standortes der Fabrik, welche den mittleren Barometerstand bestimmt, abhängt. So nimmt z. B. in München das entsprechende Luftquantum einen um etwa 5,5 Proz. größeren Raum ein als in Marseille.

Der Forderung, mindestens die nötige Menge, also ein Minimum von Luft in den Apparat einzuführen, ist leicht zu genügen. Die Erfüllung dieser Forderung sichert aber den guten Erfolg der Operation noch nicht, da diese ebensowohl durch einen zu großen, über das oben gegebene Maß hinausgehenden Überschuß, als durch Mangel von Luft gestört wird. Die nachteiligen Wirkungen eines Überflusses von Luft sind zwar nicht so groß als diejenigen, welche durch Mangel daran verursacht werden, aber sie sind immerhin bedeutend genug, um zu veranlassen, daß alle mögliche Sorgfalt zur Vermeidung derselben aufgeboten werde. Zunächst wirkt überflüssige Luft abkühlend auf das Gasgemenge ein, wodurch sie den guten Gang des Prozesses erheblich beeinträchtigen kann. Sodann füllt sie unnötigerweise einen Teil des Raumes der Bleikammern aus, der dadurch unwirksam gemacht wird. Endlich wirkt sie noch nachteilig auf die Bildung der Schwefelsäure, indem sie die als Material dienenden Gase verdünnt und dadurch die Energie der chemischen Wirkung schwächt. Die Regulierung der einströmenden Luftmenge ist eine Hauptschwierigkeit bei der Schwefelsäurefabrikation, weil diese den häufigen Veränderungen in der Beschaffenheit der Atmosphäre angepaßt werden muß. Dazu ist die größte Aufmerksamkeit erforderlich, indem der Fabrikant jene Veränderungen fortwährend durch Vergrößerung oder Verkleinerung der für das Einströmen der Luft und das Ausströmen der unbrauchbaren Gase dienenden Öffnungen auszugleichen suchen muß. Der Apparat muß unter allen Umständen einen Überfluß an Zugkraft besitzen, den man durch Verkleinerung der erwähnten Öffnung so weit vermindern kann, als es die jedesmaligen Umstände für einen guten Gang des Prozesses erfordern. Dies geschieht mit Hilfe der Stopfen, durch welche die Zugöffnungen in der Tür des Schwefelofens so viel als nötig verschlossen werden, und mit Hilfe der Schieber oder Deckel, durch welche das Gasabzugsrohr nach Bedürfnis gesperrt wird.

Obgleich nun die Menge der Luft sowohl durch Sperrung des Abzugsrohres, als auch durch Verengerung der Einströmungsöffnungen vermindert werden kann, so ist es doch nicht gleichgiltig, welches dieser beiden Mittel man wählt. Durch das erste wird nämlich die am Ende des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern saugend wirkende, — durch das zweite aber die am Anfang des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern pressend wirkende Zugkraft vermindert. Durch das erste Verfahren wird folglich die Pressung im Inneren der Bleikammern vermehrt, — durch das zweite wird sie dagegen vermindert. Deshalb strömen bei einer zu bedeutenden Sperrung des Abzugsrohres die Gase aus allen etwa in den Bleikammern befindlichen Öffnungen mit Heftigkeit aus, wobei die Einströmung der Luft in den Schwefelofen ihren regelmäßigen Fortgang nehmen kann. Wenn man dagegen die Öffnungen in der Tür des Schwefelofens zu sehr verkleinert, so saugen die Bleikammern an Stellen, die nicht vollständig gegen die Atmosphäre abgeschlossen sind, Luft ein.

Ebenso wie die Verminderung des Luftzuflusses kann auch die Vermehrung desselben auf zweierlei Weise bewirkt werden, nämlich durch Vergrößerung der Ausflußöffnung im Abzugsrohre oder durch Erweiterung der Einflußöffnungen

in der Tür des Schwefelofens. Die Kammern saugen dann bei zu bedeutender Vergrößerung der Ausflußöffnung, also bei zu geringer Sperrung des Abzugsrohres, Luft ein, während bei zu großer Erweiterung der Einflußöffnungen im Schwefelofen die Gase infolge vermehrter Pressung aus undichten Stellen der Kammern ausströmen. Dies ist ganz besonders beim Öffnen der Tür des Schwefelofens zum Einbringen der Beschickung wahrnehmbar. Beides muß dadurch vermieden werden, daß man die Größe der Ausflußöffnung der Gase in ein richtiges Verhältnis zur Größe der Einflußöffnung der Luft bringt. Man nimmt als Regel an, daß erstere zwei Dritteile der letzteren betragen soll. Bei dem von Schwarzenberg angewendeten Apparat ging die Arbeit gut von statten, wenn die Ausflußöffnung der Gase 110 und die Einflußöffnung der Luft 165 qcm Flächeninhalt hatte. Für die Veränderungen, welche diese Größen infolge von atmosphärischen Einflüssen erleiden müssen, lassen sich keine bestimmten Verhältnisse angeben; der Fabrikant muß sich vielmehr durch eigene Beobachtung und durch Übung die nötige Routine in dieser Beziehung erwerben. Indessen wird in gut geleiteten Fabriken zur Kontrolle der Luftzuführung regelmäßig der Sauerstoffgehalt der aus dem Bleikammersystem entweichenden Gase bestimmt, worauf wir später zurückkommen werden.

Bei Röstgasen aus Kiesöfen folgt aus den S. 345 gegebenen Daten, daß auf je 1000 Tle. Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfid verbraucht werden,

375	Tle. Sauerstoff zur Oxydation des Eisens,
1000	„ „ „ Bildung des Schwefeldioxyds und
500	„ „ „ Verwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure,

zusammen 1875 Tle. Sauerstoff zugeführt werden müssen.

Da nun 1 Liter Sauerstoff bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck 1,4298 g wiegt, so bilden bei dieser Temperatur und Spannung

375 g Sauerst.	262,3 Lit.,	die in der Luft mit	986,7 Lit. Stickst.	gemengt sind.
1000 „ „	699,4 „	„ „ „ „ „	2631,1 „ „	„ „
500 „ „	349,7 „	„ „ „ „ „	1315,5 „ „	„ „
1875 g Sauerst.	1311,4 Lit.,	die in der Luft mit	4933,3 Lit. Stickst.	gemengt sind.

Demgemäß müssen nach der Theorie für je 1000 g Schwefel, welche man in Form von Eisenbisulfid verbraucht, 1311,4 + 4933,3 = 6244,7 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck zugeführt werden.

Normale Kiesofengase enthalten nach S. 346 8,59 Vol.-Proz. SO_2, 9,80 O und 81,54 N (ohne Berücksichtigung des darin enthaltenen SO_3).

Nach den auf S. 476 ausgeführten Gewichten der einzelnen Gase ergibt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck das Gewicht von

$$0{,}0859 \,.\, 2{,}8731 + 0{,}0987 \,.\, 1{,}4298 + 0{,}8154 \,.\, 1{,}2562 = 1{,}4122\,\text{g};$$

dagegen wiegt 1 Liter des Gasgemenges, welches bei der Verbrennung von freiem Schwefel in die Bleikammern geht, nach unserer auf S. 476 mitgeteilten Berechnung 1,4547 g. Das bei der Verbrennung von Eisenbisulfid gewonnene Gasgemenge ist also unter gleichen Verhältnissen bedeutend leichter und gibt folglich eine stärkere Zugkraft, als das bei der Anwendung von freiem Schwefel gewonnene.

Aus den hier gegebenen Berechnungen geht es hervor, daß das heiße Gasgemenge in sich schon die Bedingungen enthält, um Zug zu veranlassen, indem es erheblich leichter als die Luft ist, also stets das Bestreben haben wird, von den tiefer liegenden Schwefel- oder Pyritöfen nach oben in die Kammern zu steigen. Dabei muß auch auf eine zweite, sehr wirksame Quelle für Zugkraft hingewiesen werden, nämlich das Verschwinden von Gasen durch die Bildung von flüssiger Schwefelsäure innerhalb der Kammern, welches notwendigerweise eine saugende Wirkung ausüben muß, freilich von allen Seiten her, nicht nur von den Röstöfen (S. 477).

Neben diesen beiden im Wesen des Schwefelsäureprozesses selbst liegenden Quellen von Zugkraft muß man aber immer noch eine Vorrichtung anwenden, welche einen weiteren Zug ausübt, namentlich schon darum, weil anderenfalls dem Strome der Gase die gewünschte Richtung nicht gegeben werden könnte. Im einfachsten Falle genügt dazu ein senkrechtes Abzugsrohr hinter oder auf der letzten Bleikammer. Die belgische Kommission von 1854 zog sogar diese Einrichtung derjenigen vor, wobei die letzte Bleikammer mit dem Schornsteine in Verbindung gebracht ist, weil hierbei der Zug zu stark werden könnte, und viele Fabriken arbeiten auch in dieser Weise ganz gut, obwohl man den Grund nicht anerkennen kann, daß es wegen der bedeutenderen Zugkraft eines Schornsteines schwierig sein solle, den Abfluß unkondensierter Gase zu verhüten und die Gase hinreichend langsam durch die Kammern zu führen. Es ist doch bekanntlich ungemein leicht, wenn man zu viel Zug hat, ihn durch Verengung des Abzugskanales zu mäßigen, dagegen nicht so leicht, wenn man zu wenig Zug hat, ihn zu verstärken. Für den letzteren Zweck kann man einen Dampfinjektor oder auch einen einfachen Dampfstrahl in der Richtung des Zuges anbringen; aber dies letztere ist eine sehr verschwenderische Einrichtung; man sollte immer einen richtigen Körtingschen Injektor aus Hartblei anwenden. Dies kann an verschiedenen Stellen geschehen. Scheurer-Kestner (Bull. soc. chim. **44**, 98) beschreibt seine Erfahrungen in dieser Richtung. Er wendete einen Körtingschen Injektor an, der eine Gasmischung von 7,9 Proz. Wasserdampf und 92,1 Proz. Luft hervorbrachte. Somit reichte eine Menge von 1814 kg Wasser in Dampfform zur Ansaugung der Luft für Verbrennung von 7000 kg 45 proz. Schwefelkies aus. Zuerst war der Injektor in dem in die erste Kammer führenden Rohre angebracht. Dies ist da, wo kein Gloverturm vorhanden ist, der beste Ort, weil dann der Wasserdampf im Kammerbetriebe ausgenutzt wird und mithin nichts kostet; aber wo ein Gloverturm ist, verursacht es einen Überschuß von Dampf in der ersten Kammer. Das Hartblei des Injektors wurde ziemlich schnell abgenutzt; Porzellan ließ sich nicht dafür verwenden, weil es bald sprang; dagegen zeigte sich ein dünner

Platinüberzug als Schutz des Hartbleiinjektors wirksam. Es wurde dann versucht, den Injektor zwischen der zweiten und dritten Kammer anzubringen, aber auch hier gelangte zu viel Dampf in die Kammer. Man vermeidet dies, wenn man den Injektor in dem Austrittsrohre aus dem Gay-Lussacturm anbringt; aber hier geht aller Dampf verloren, was das Verfahren zu teuer macht. — Bei selenhaltigem Kies verstopfte sich ein zwischen den Kiesöfen und den Kammern angebrachter Injektor so rasch durch niedergeschlagenes Selen, daß man immer zwei Injektoren nebeneinander anwenden mußte, von denen der eine gereinigt werden konnte, während der andere im Gebrauche war. (Diese Verstopfungen werden die Verwendung von Injektoren für den vorliegenden Zweck wohl stets ungünstig machen, obwohl die Frage ihrer Zerstörbarkeit durch die völlig aus Steinzeug bestehenden Injektoren der Vereinigten Tonwarenwerke in Charlottenburg im günstigen Sinne gelöst worden ist.)

Dampfinjektoren zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer sind demnach nicht praktisch, und dies gilt auch von jedem anderen Teile des Systems, mit Ausnahme des Austrittsrohres. Da aber in diesem Falle der Dampf keine nützliche Verwendung in der Kammer selbst findet, so ist dieses Verfahren sehr kostspielig.

Bei Vorhandensein eines Dampfinjektors muß man um so sorgfältiger regulieren, um nicht zu viel Zug zu bekommen, und hat schließlich nur ein teures Zugmittel statt des billigen, des Schornsteins, ohne daß man auch nur durch verminderte Notwendigkeit einer steten Beaufsichtigung und Regulierung entschädigt würde. Ein Schornstein ist ja doch zum Betriebe des Dampfkessels unbedingt notwendig, selbst wenn die Fabrik keine Konzentrationsapparate oder sonstigen Feuerungen besitzt, was nur ausnahmsweise vorkommen dürfte. Selbstverständlich muß, wenn der Schornstein die Bleikammern mit versehen soll, er diese erheblich an Höhe überragen; anderenfalls würde selbst ein kurzes, auf diese aufgesetztes Rohr besser ziehen.

Es kommt nur auf einen „Schornstein" hinaus, wenn man das auf die Kammern aufgesetzte direkte Zugrohr von bedeutender Höhe macht (z. B. 15 m in den südfranzösischen Fabriken). Wo aber mehrere Kammersysteme in einer Fabrik zusammen tätig sind, wird es bequemer und billiger sein, die Gase in eine gemeinschaftliche weite Esse von gewöhnlicher Art zu führen, natürlich mit einer Zugregulierungsvorrichtung in dem Verbindungsrohre jedes einzelnen Systemes mit der Esse.

Es ist nicht zweckmäßig, für die Kammern eine Esse zu benutzen, mit der anderweitige Öfen einer Sodafabrik (Flammöfen u. s. w.) verbunden sind, da der Zug dann sehr veränderlich ist und die Regulierung des Kammerbetriebes ungemein erschwert wird. In kleineren Werken kann man dieses Verfahren nicht immer vermeiden, und muß dann den Zug um so sorgfältiger regulieren. Gerade in solchen Fällen sind die unten zu beschreibenden, sebsttätig regulierten Absperrventile am meisten zu empfehlen.

Wo aus irgend welchem Grunde Kaminzug nicht oder nicht in hinreichender Weise ausreicht, wird man zu der unten zu beschreibenden Zugbeförderung auf mechanischem Wege (durch einen Ventilator) greifen müssen.

Die Beförderung des Zuges durch einen Schornstein ist um so mehr anzuraten, wenn man, wie dies jetzt fast überall geschieht, einen Gay-Lussacturm am Ende des Kammersystems aufstellt. Zwar muß man in diesem Falle den Zug erst recht sorgfältig regulieren, muß aber zuvörderst über einen Überschuß von Zugkraft disponieren können. Außerdem ist es eine große Annehmlichkeit, wenn man die für den Betrieb des Gay-Lussacturmes unbedingt notwendige Laterne zu ebener Erde oder in der Höhe des Kammerganges anbringen kann, was bei einem von dem Turme nach dem Kamin absteigenden Zugrohre leicht angeht; anderenfalls muß man immer bis zur ganzen Höhe des Turmes hinaufsteigen, was die Kontrolle sehr erschwert. Übrigens ist es an sich ganz möglich, wenn der Gay-Lussacturm so aufgestellt ist, daß seine Spitze die Höhe der Kammern bedeutend überragt, ihn selbst, ohne Schornstein, als Zugvorrichtung zu benutzen, und dies geschieht auch in manchen Fabriken in der Tat, aber vermutlich manchmal nur aus Mangel an einem passenden Kamine. Die Nachteile dieses Systems werden durch folgende Stelle aus dem amtlichen Alkali-Inspektoren-Bericht für 1884, S. 74 verdeutlicht: „Nr. 2256. Das Austrittsrohr für das Kammersystem, in welchem Pyritklein verbrannt wird, war früher oben auf dem Gay-Lussacturme. Ich fand hier bei meinen drei ersten Revisionen eine große Menge Säure in die Luft gehend. Der Direktor hat seitdem diesen Auslaß mit dem Hauptkamine verbunden, und findet, daß er jetzt den Zug in den Kammern besser regulieren kann. Seit dieser Änderung sind die Gasproben ausnahmslos gut ausgefallen."

Die neueren Kammersysteme zu Oker sind mit Benutzung der gegebenen Terrainverhältnisse so aufgestellt, daß die Röstöfen, Glovertürme, Kammern und Gay-Lussacapparate terassenförmig zueinander gebaut worden sind; die Oberkante der Ausführungsröhren in das Freie liegt 19 m über dem Niveau des Rostes der Kiesbrenner. (Zeichnungen des ganzen Systemes finden sich bei Bräunings Aufsatz in der Preuß. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen, 1877, Taf. II.) Man kann dadurch den Zug besser regulieren, als bei älteren Systemen, wobei auf eine so systematische Aufstellung nicht Bedacht genommen worden war.

Nach direkten Mitteilungen waren die Verhältnisse in Oker im Jahre 1902 wie folgt. Früher war ein im Jahre 1883 erbautes System durch ein im Gay-Lussacturm ausgehendes 60 cm weites Rohr mit dem Dampfkesselschornstein verbunden. Der Zug war gut, aber der aus gewöhnlichen Ziegeln erbaute Schornstein wurde stark angegriffen. Seit 1896, wo dieser Schornstein durch Konzentration des Dampfkesselbetriebes außer Funktion trat, werden die Gase direkt aus dem Gay-Lussacturm in die Luft abgeführt, und zwar bei allen fünf Systemen. Der Zug ist auch ohne künstliche Mittel ganz genügend, was sich aus der oben beschriebenen terrassenförmigen Anordnung leicht verstehen läßt.

Man hat in Oker gefunden (Bräuning, a. a. O., S. 137), daß es vorteilhaft sei, das die Gase aus der letzten Kammer führende Rohr recht lang zu machen, wodurch die Schwankungen des äußeren Luftdruckes in den Kammern weniger zur Geltung kommen sollen und die Regulierung des Zuges

erleichtert werden soll. Jedenfalls schadet ein solches langes Rohr, trotz etwas größerer Reibung, nicht, sondern ist sogar sehr nützlich durch bessere Abkühlung der Gase, ehe sie in den Gay-Lussacturm treten (s. u.). Von der Rhenania wird mir dies bestätigt (1902).

Häufig muß ein Schornstein zwei oder mehr Kammersysteme bedienen. Natürlich weiß jeder Fachmann aus der Analogie mit gewöhnlichen Feuerungseinrichtungen, daß es besonderer Sorgfalt bedarf, damit jeder der zu versorgenden Apparate denselben Betrag an Zugkraft erhält. Wo irgend möglich, wird man die Kanäle getrennt zum Schornstein führen und in diesen in der Art eintreten lassen, daß die verschiedenen Luftströme einander nicht hindern, am besten durch niedrige Trennungswände im Innern des Schornsteins. Sollte es nötig sein, mehr als ein Kammersystem in denselben Zugkanal abzuleiten, so muß man daran denken, daß der Zug in dem dem Schornstein näheren Teile des Kanals stärker als in dem dahinter liegenden Teile ist; durch passende Abmessungen, durch Vermeidung scharfer Winkel beim Eintritt der Zweigkanäle in den Hauptkanal, durch Trennungswände und durch Schieber-Regulierung kann man meist die nötige Ausgleichung erzielen.

Bisweilen lassen aber alle gewöhnlichen Maßregeln zur Herstellung des gleichen Zuges für zwei Kammersysteme im Stiche, selbst da, wo sie beide in gleicher Entfernung vom Kamin einmünden. Dann läßt man am besten die Zweigkanäle in eine größere Kammer einmünden, aus der dann der nach dem Kamin führende Kanal abgeht. Diese Kammer setzt man mit offenem Ziegelwerk aus, natürlich nicht so weit, daß der Zug dadurch zu sehr behindert würde. Dies bewirkt zahlreiche und stets wechselnde Ströme, welche es verhindern, daß einer der Hauptströme die anderen überwindet und somit ungleichen Zug veranlassen kann.

Eine eigentümliche Vorrichtung zur Hervorbringung von Zug in den Bleikammern ist von C. L. Vogt (durch den Agenten Johnson) am 29. Juli 1875 in England patentiert worden, nämlich die, daß man durch den Wasserdampf, welcher die Kammern speist, zugleich Luft mit hineinführen läßt. Ein Rohr von 6 mm Öffnung führt unter 3 bis 4 Atm. Druck die nötige Menge Luft zugleich mit dem Dampfe ein, um den Schwefel des Pyrits zu Schwefelsäure zu oxydieren. Diese Zufuhr von Luft direkt in die Kammern selbst ist nur ganz ausnahmsweise zu empfehlen (7. Kapitel), kann jedoch unter Umständen wirklich nötig werden.

An einigen Orten läßt man den (zu diesem Zwecke mit lose gestellter Füllung versehenen) Gloverturm selbst als Kamin wirken, damit die Pyritöfen immer guten Zug haben und nie ausblasen, während man dabei doch den Endauslaß so eng stellen kann, daß selbst in der letzten Kammer noch immer etwas Druck vorhanden ist. Im nächsten Kapitel werden wir sehen, wie dieses Ziel sich noch vollkommen erreichen läßt.

Nach welchen Grundsätzen man bei der Regulierung des Luftzuflusses verfahren solle, ist schon früher an verschiedenen Stellen, besonders S. 275 ff. erörtert worden, und ist schon darauf hingewiesen worden, daß man den Zug jedes einzelnen Schwefel- oder Kiesofens vermittelst der Löcher in den Aschenfalltüren regulieren müsse; es wird im folgenden Kapitel ebenfalls darauf

zurückzukommen sein. Hier ist nur zu bemerken, daß man jedenfalls dafür sorgen muß, daß genug Gesamtzug hinter den Kammern vorhanden sei, aber eben auch nicht zu viel; sonst würde, wenn man auch die Brenner selbst durch untere Absperrung vor übermäßigem Zuge schützt, um so mehr Tendenz dazu

Fig. 231.

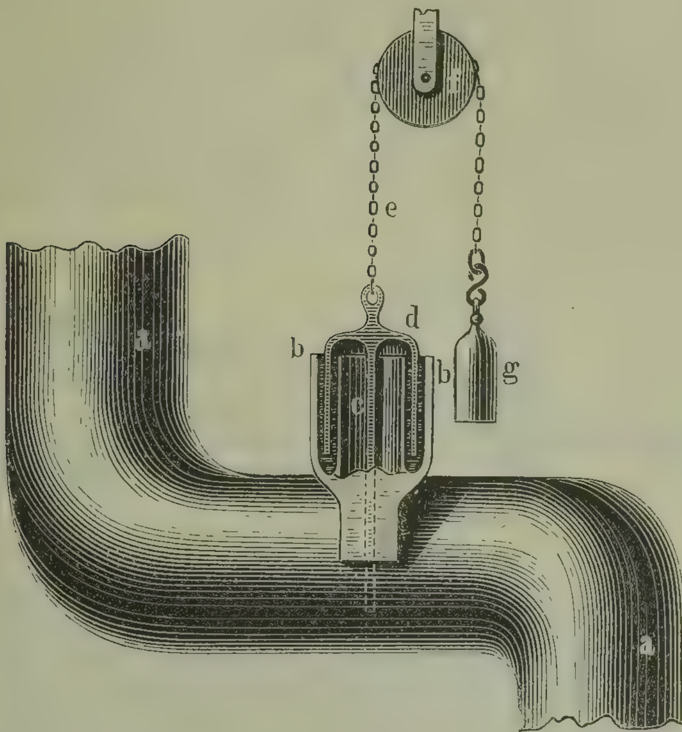
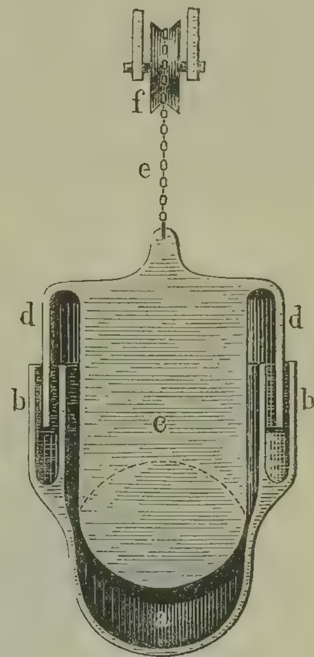
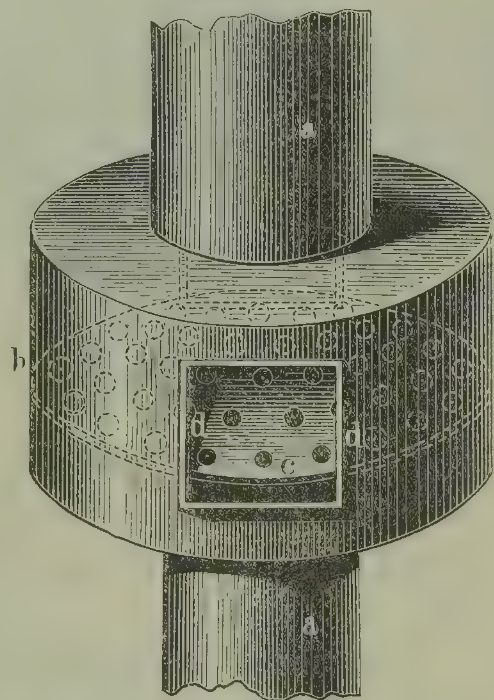


Fig. 232.



vorhanden sein, daß die Luft an allen Ecken und Enden und durch die feinsten Ritzen in die Bleikammern eindränge und den Prozeß in sehr unangenehmer Weise störte. Wenn man zu viel Zug hat, bekommt man gleich das Schreckbild des Schwefelsäurefabrikanten: blasse Kammern, worüber unten mehr zu sagen ist.

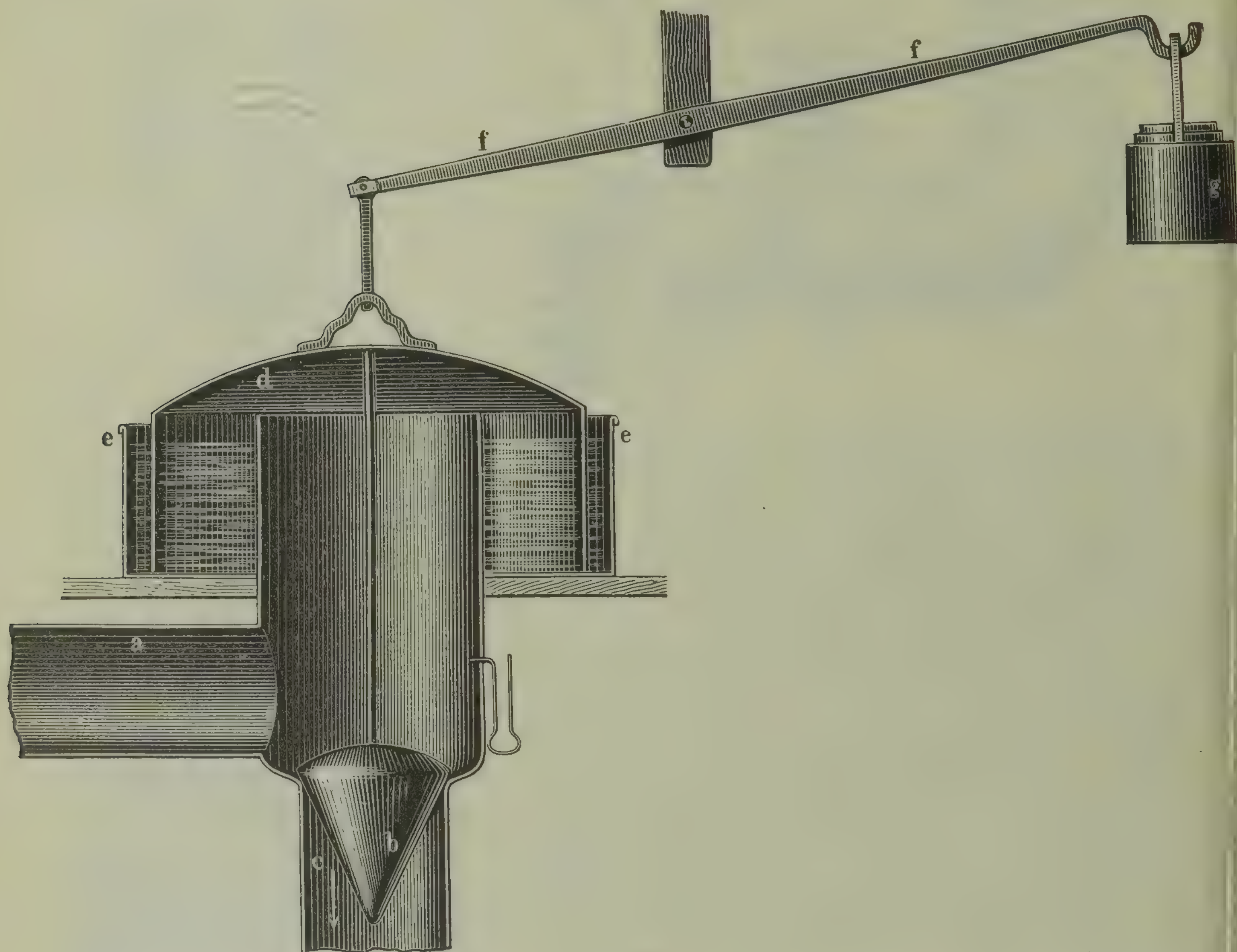
Fig. 233.



Man muß also immer eine Regulierungsvorrichtung für den Zug in dem Ausführungsrohre für die Gase besitzen, sei es, daß dieses Rohr in den Schornstein oder daß es direkt ins Freie geht. Viele Fabriken benutzen dafür einen einfachen Schieber, für den ein Schlitz in dem betreffenden Bleirohre vorhanden ist, welcher entweder gar nicht oder nur durch Verschmieren mit Ton gedichtet wird. Bedeutend vollkommener ist die in Fig. 231 und 232 gezeichnete Einrichtung. Fig. 231 zeigt eine Vorderansicht mit teilweise weggeschnittenem Wasserverschluß, Fig. 232 einen Querdurchschnitt. Das Zugrohr *a a* breitet sich nach oben in einen rektangulären Behälter aus, welcher von einem Mantel *b b* für Wasserverschluß umgeben ist, und der Schieber *c* ist allseitig von einem Mantel *d d* umgeben, welcher in den Wasserverschluß bei *b* eintaucht, so daß kein Gas hinaus- und keine Luft hineingehen kann. Die Kette, Rolle und das Gegengewicht *e f g* dienen zum Stellen des Schiebers *c*.

In kontinentalen Fabriken findet sich sehr häufig die Einrichtung Fig. 233 (a. v. S.). Das Zugrohr *a a* ist von einer trommelförmigen Erweiterung *b* unterbrochen, die durch eine durchgehende horizontale Scheidewand *c* in zwei Teile geteilt ist. Dieses Diaphragma *c* ist von einer größeren Anzahl Löcher durchbohrt, deren Gesamtquerschnitt etwas größer als derjenige des Rohres *a a* ist. Wenn also alle Löcher offen sind, so ist dem Zuge gar kein Hindernis geboten; dagegen kann man ihn ganz beliebig beschränken, wenn man eine größere oder geringere Anzahl der Löcher mit Blei- oder Tonpfropfen verschließt. Zu diesem Behufe ist der Raum über dem Diaphragma durch ein Türchen zugänglich, oder, wie es im vorliegenden Falle gezeigt ist, die Trommel dient zu-

Fig. 234.



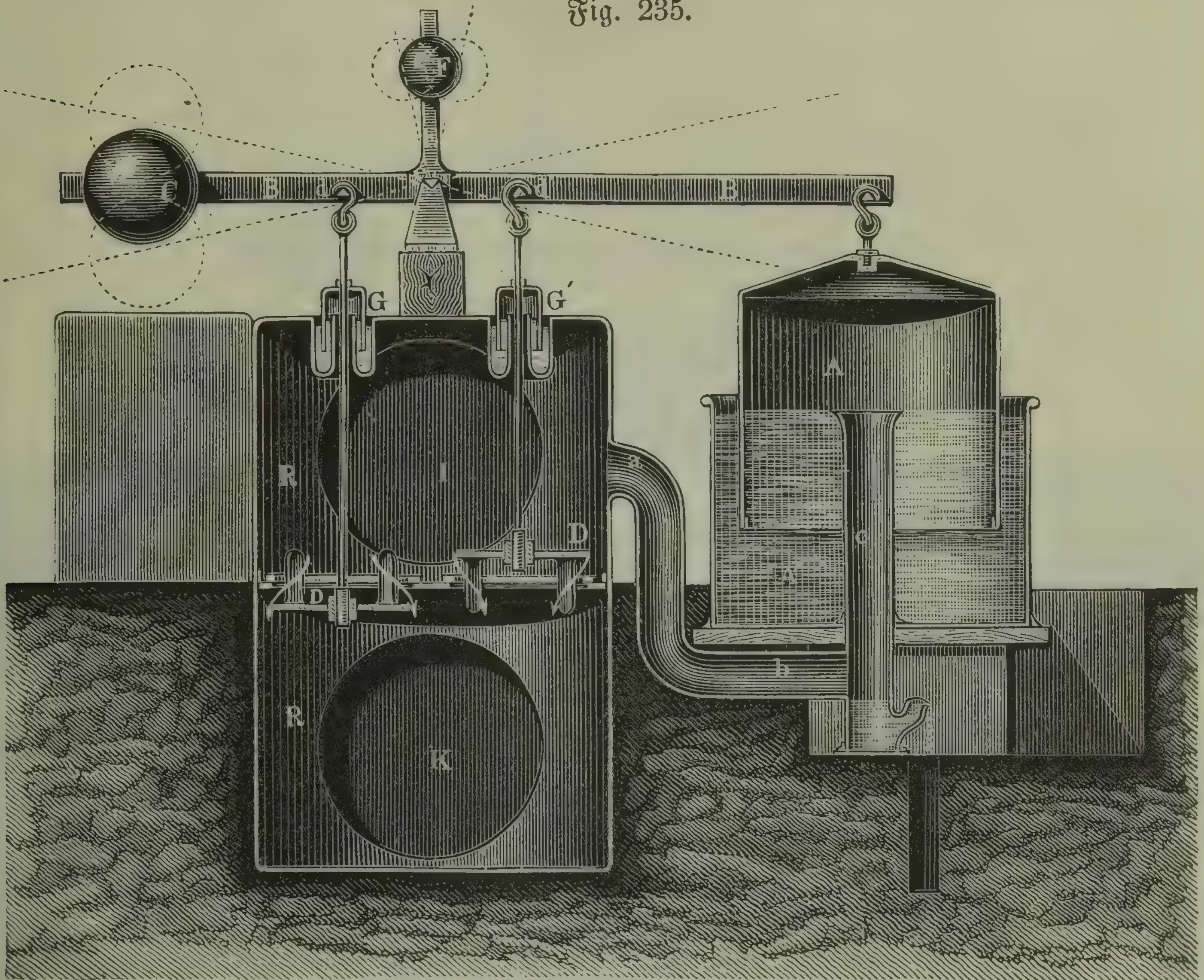
gleich als Laterne, enthält also zwei einander gegenüberstehende Öffnungen *d d*, von denen nur eine in der Figur sichtbar ist, welche mit Glasscheiben verschlossen sind; man nimmt eine der Scheiben fort, um zu den Löchern zu gelangen.

Besonders bei Kammern, welche nicht mit einem hohen Schornsteine arbeiten, also Zugschwankungen durch Veränderung des Windes und dergleichen ausgesetzt sind, empfiehlt es sich, neben den gewöhnlichen Zugregulatoren auch noch einen automatischen Regulator anzubringen. Man kann einen solchen herstellen, wenn man auf dem horizontalen Teile des Austrittsrohres einen senkrechten Stutzen, etwa 30 cm weit, anbringt, welcher durch eine in einem ringförmigen Wasserverschluß stehende Glocke verschlossen ist. Die Glocke

hängt an dem einen Arme eines Hebels, dessen anderer Arm so belastet ist, daß die Glocke frei spielen kann. Bei dem richtigen Zuge nimmt dieser zweite Hebelarm eine gewisse Stellung an, in welcher eine damit verbundene Drosselklappe in dem Austrittsrohre halb offen steht. Nimmt der Zug zu, so geht die Glocke durch den äußeren Luftdruck herunter und schließt die Drosselklappe zum Teil; umgekehrt wird die Drosselklappe bei geringerem Zuge sich weiter öffnen.

Ein Zugregulator ähnlicher Art ist der von G. Delplace, Fig. 234. Es bedeutet hier *a* das Eintrittsrohr vom Gay-Lussacturm, *b* das Absperrventil (kegelförmig), *c* das zum Austrittskanal führende Rohr, *d* die Regu-

Fig. 235.

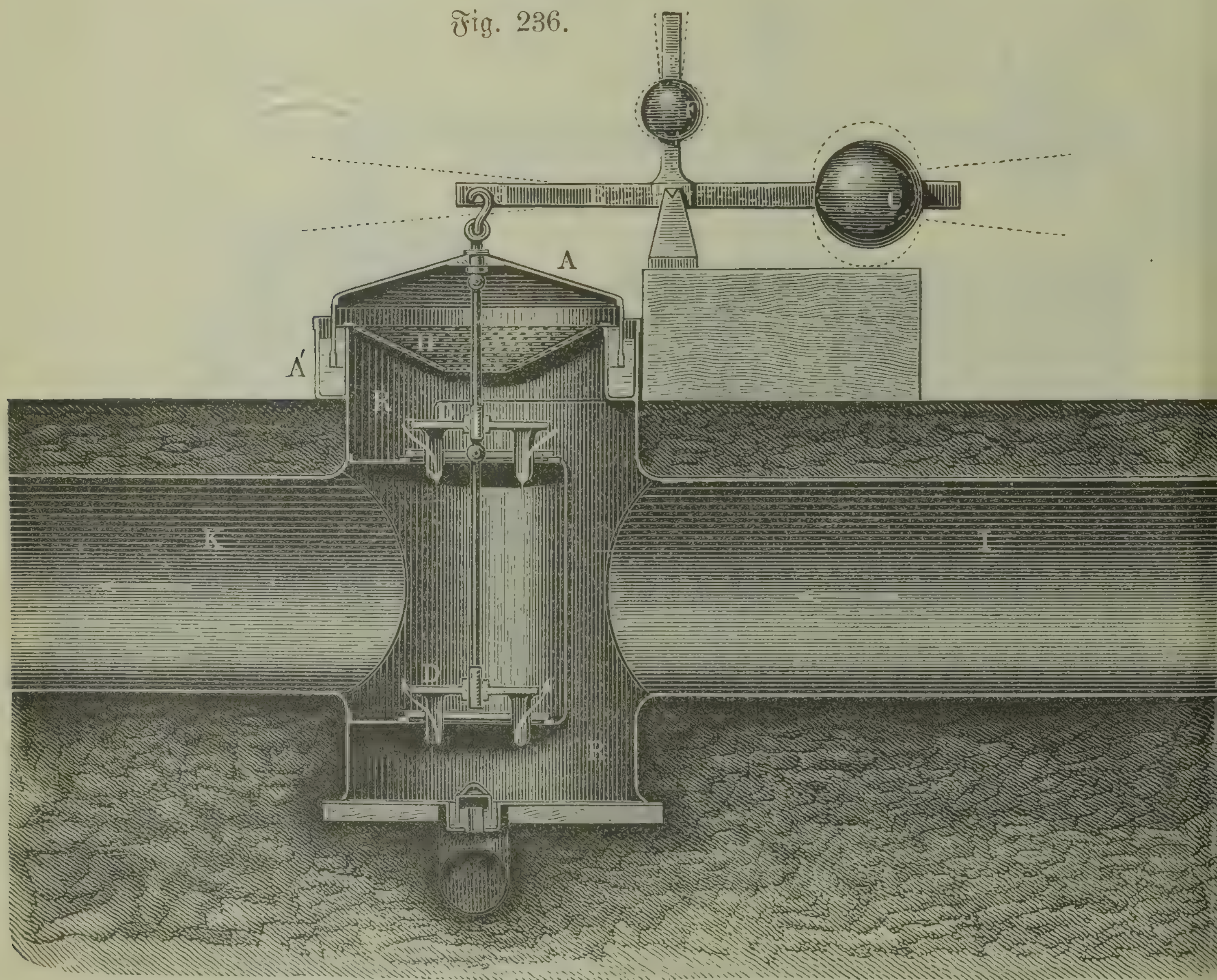


lierungsglocke, welche in dem stets bis *e e* gefüllten Wasserverschluß sitzt, *f* den Hebel, *g* das Gegengewicht.

In den Einzelheiten etwas verschieden und, wie es scheint, sehr genau regulierend ist die Vorrichtung von W. G. Strype aus Wicklow (Engl. Pat. Nr. 705, 21. Febr. 1879). Die Ventile sind hier Scheiben von 0,3 m Durchmesser aus Hartblei, mit Führungslappen, und zwar sind zwei derselben in gleichen Entfernungen vom Drehpunkte des Hebels angebracht, um alle Schwankungen infolge der Kaminsaugung zu eliminieren; ihre Führungsstangen sind durch Wasserverschlüsse in dem Ausführungsrohre gedichtet. An einem Ende des Hebels befindet sich die in Wasser eingetauchte Regulierungsglocke, am anderen Ende das Gegengewicht; außerdem ist aber, zur Kompensation des

Gewichtsverlustes, welchen die Bleiglocke bei tieferem Eintauchen in den Wasserverschluß erleidet, an dem Hebel ein rechtwinklig abstehender Arm mit verschiebbarem Gewicht angebracht, wodurch der Schwerpunkt des Systems bei der Hin- und Herbewegung des Hebels jedesmal in entsprechender Weise verrückt wird. Sämtliche Drehpunkte sind stählerne Schneiden, und es sind keine dicht anschließenden oder der Abnutzung unterworfenen Flächen vorhanden. Die Fig. 235 und 236 werden dies deutlicher machen. Es sind dies zwei verschiedene Konstruktionen, von denen Fig. 235 besser, Fig. 236 etwas billiger ist. Die Buchstaben bedeuten in beiden gleiche Teile, nämlich *A* die Bleiglocke, *A'* das Wasserreservoir, die Röhren *a b c* (welche in Fig. 236 fortfallen) die

Fig. 236.



Verbindung mit der Gaskammer *R R*, in welche das Gaseintrittsrohr von den Kammern *I* und das Austrittsrohr zum Kamin *K* münden; *D D* die beiden Ventile, *B* den Hebel, an welchem sie wirken, *e* dessen Drehpunkt, *C* das Gegengewicht, *d d'* die Aufhängungshaken und Schneiden der Ventilationsstangen, *E* den Kompensationsarm für den Gewichtsverlust von *A* beim Eintauchen, *F* dessen Gewicht, *H* (in Fig. 236) eine zur Abhaltung stärkerer Schwankungen dienende Zwischenwand. — Ich glaube solche Regulatoren sehr empfehlen zu dürfen, möchte aber darauf aufmerksam machen, daß sie eine fortwährende Kontrolle des Kammerzuges nur erleichtern, nicht entbehrlich machen sollen.

Mechanische Zugbeförderung in den Bleikammern.

Während aus den S. 481 f. angeführten Gründen die anscheinend einfachste und (bei Ausnützung des Dampfes) rationellste Zugbeförderung durch Injektoren im Schwefelsäurebetrieb keinen dauernden Erfolg gehabt hat, ist dies ganz entschieden der Fall mit der Anwendung von mechanisch betriebenen Ventilatoren, die es gestatten, sich von allen Zufälligkeiten des Windes und Wetters, sowie von den in vielen Einzelfällen durch die Konstruktionen des Kammersystems bedingten Schwierigkeiten unabhängig zu machen, und mit deren Hilfe namentlich auch die Anwendung von Reaktionstürmen ohne Bedenken wegen eines Zughindernisses geschehen kann.

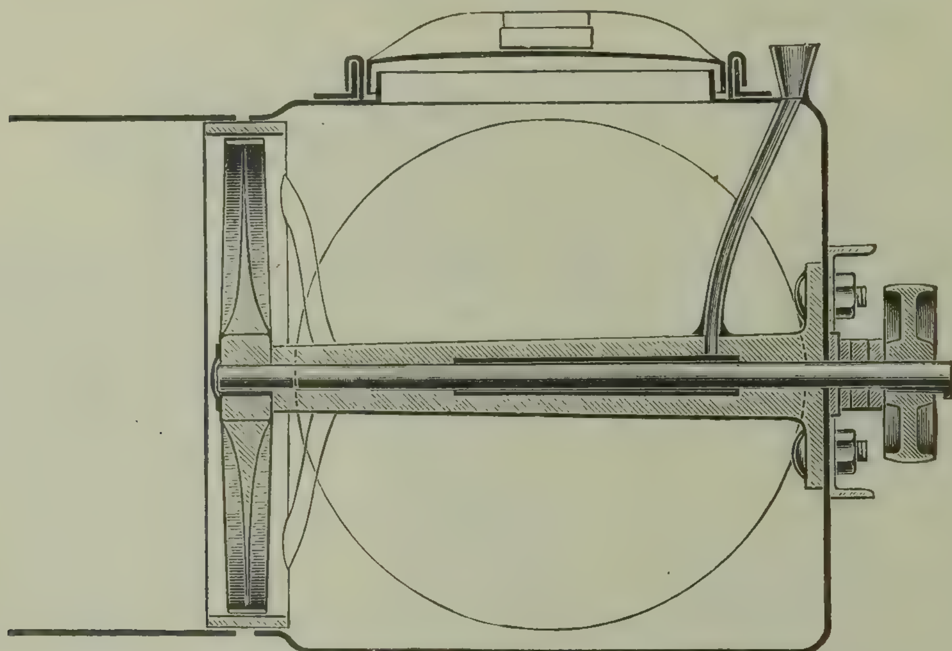
Mühlhäuser (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 672) gibt an, daß das Verdienst der Einführung von Hartbleiventilatoren in die Schwefelsäurefabrikation dem Hüttenbaumeister Hagen in Halsbrücke bei Freiberg gebührt, wo sich die [durch die Einschaltung von langen Flugstaubkammern, S. 341, bedingte] große Entfernung der Röstöfen von den Kammern als ein schlimmes Zughindernis zeigte. Dort wurden 1878 zwei Rootsche Gebläse aus Hartblei aufgestellt. 1882 folgte dann, angeregt durch den in Freiberg erzielten Erfolg, die Fabrik von Matthiessen u. Hegeler zu La Salle (Ill.), wo Schwefelsäure aus Blenderöstgasen gemacht wird, die in einem Etagenofen mit mechanischer Rührvorrichtung erzeugt werden (S. 314). Hier würde der nötige Zug durch gewöhnliche Mittel überhaupt gar nicht hervorgebracht werden können, und wurden deshalb Ventilatoren zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer, sowie auch zwischen dem Gay-Lussacturm und dem Kamin angebracht. Diese Einrichtung funktionirte sehr gut, als ich die Fabrik i. J. 1890 besuchte. Damals bestanden die Ventilatoren aus mit Blei überzogenem Eisen; nach Mühlhäuser ist man später zu Flügelwellen aus Hartblei in einem Gehäuse aus Weichblei übergegangen.

Eine systematische Zugerzeugung durch Anbringung eines Ventilators zwischen dem Glover und der ersten Kammer, und eines anderen zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussac, ist besonders von F. J. Falding ausgebildet worden, vergl. Min. Ind. 7, 672. Hierdurch wird der Zug in den Röstöfen unabhängig von den Druckverhältnissen in den Kammern, für die ganz andere Bedingungen maßgebend sind. Falding verwendet ein inwendig ausgebleites Gußeisengehäuse und eine säurebeständige Welle und Flügel aus Hartblei. Seine Ventilatoren sind sehr solide konstruiert und machen pro Minute bis 700 Umdrehungen.

Die Ventilatoren werden am besten durch Elektromotoren betrieben, was äußerst einfach und billig ist. Schon in der zweiten Auflage (Bd. III, S. 668) habe ich dringend empfohlen, dieser Sache mehr Aufmerksamkeit zu schenken, nicht nur in solchen extremen Fällen wie in Freiberg, wo man die arsenhaltigen Gase durch 100 m lange Kanäle von den Kiesbrennern zu den Kammern zu leiten hat, sondern sogar für den gewöhnlichen Betrieb, der dadurch von allen Zufälligkeiten, Schwankungen des Luftdrucks, ungenügendem Schornsteinzuge, Ausblasen bei der Beschickung u. s. w. befreit wird.

Niedenführ (1902) ist der Ansicht, daß man am besten einen Ventilator zwischen die Röstöfen und den Gloverturm stellen würde, aber dies verbietet sich durch die hohe Temperatur und den Flugstaub. Unmittelbar hinter dem Gloverturm würde ein Ventilator auch noch sehr gut wirken, aber hier wird Hartblei sehr schnell zerfressen, und man stellt deshalb den Ventilator gewöhnlich zwischen die letzte Kammer und den Gay-Lussacturm. Neuerdings fabriziert jedoch die Firma Ernst March Söhne in Charlottenburg (jetzt i. F. „Vereinigte Tonwarenfabriken") sehr gute Steinzeugventilatoren, die jedenfalls zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer richtig funktionieren würden. (Nach Plath, Chem. Ztg. 1902, S. 1057, geht dies nur an, wo die Temperatur nicht über 70° steigt, weil die Steinzeugventilatoren sonst Schaden leiden können). Aber selbst dann wird man besser einen zweiten Ventilator zwischen die letzte Kammer und den Gay-Lussacturm stellen. Bei sehr langen Systemen von kleinen Querschnitten, wie sie durch allmähliche Hinzufügung von weiteren Kammern zu ursprünglichen kleineren Anlagen entstehen, gibt es oft

Fig. 237.



unregelmäßige Arbeit bei starkem Salpeterverbrauch, was man durch rationelle Verwendung von Ventilatoren leicht abstellen kann.

Gewöhnlich macht man die Ventilatoren aus mit Hartblei überzogenem Eisen, oder ganz und gar aus Hartblei, aber die Achse oder Welle und die Lager müssen jedenfalls aus Eisen bestehen. Dies ist ein schwacher Punkt, besonders wo man gleichzeitig mit Hitze und mit Säuren zu kämpfen hat. An sehr heißen Stellen, wo von Blei nicht die Rede sein kann, wird Gußeisen verwendet, das nicht angegriffen wird, solange sich keine Säure darauf kondensieren kann. Hier sind immer die Zapfenlager noch ein schwacher Punkt, aber dies ist (nach Falding, Min. Ind. 9, 621) in folgender Weise von A. P. O'Brien überwunden worden. Er stelle einen gußeisernen Ventilator unmittelbar hinter die Röstöfen, noch vor den Salpeterofen und den Gloverturm. Dieser Ventilator bediente fünf Herreshoff-Öfen (S. 301), welche in 24 Stunden 13 060 kg 49 proz. Rio-Tinto-Kies verbrauchen. Der Ventilator hat 60 cm Öffnung beim Ein- und Austritt und besteht vollständig, einschließlich der Welle, aus

Gußeisen, das mit einem 25 mm dicken Überzuge von Asbestkitt überzogen ist. Die Temperatur im Inneren ist etwa 540° C. Die Zapfenlager werden nicht geölt, sondern aus mehreren 10 mm Röhren mit Wasser überströmt. Wasser befindet sich auch in einem jedes Lager umgebenden Mantel und in der Ölkammer als Schmiermittel. Nach neun Monaten hatte man bei diesem Apparate noch keinen Pfennig für Reparaturen oder Öl gebraucht. Schmiedeeiserne oder stählerne Teile sind nirgends in Berührung mit dem Gase, nur Gußeisen, sonst bietet die Konstruktion des Apparates nicht Besonderes.

Fig. 238.

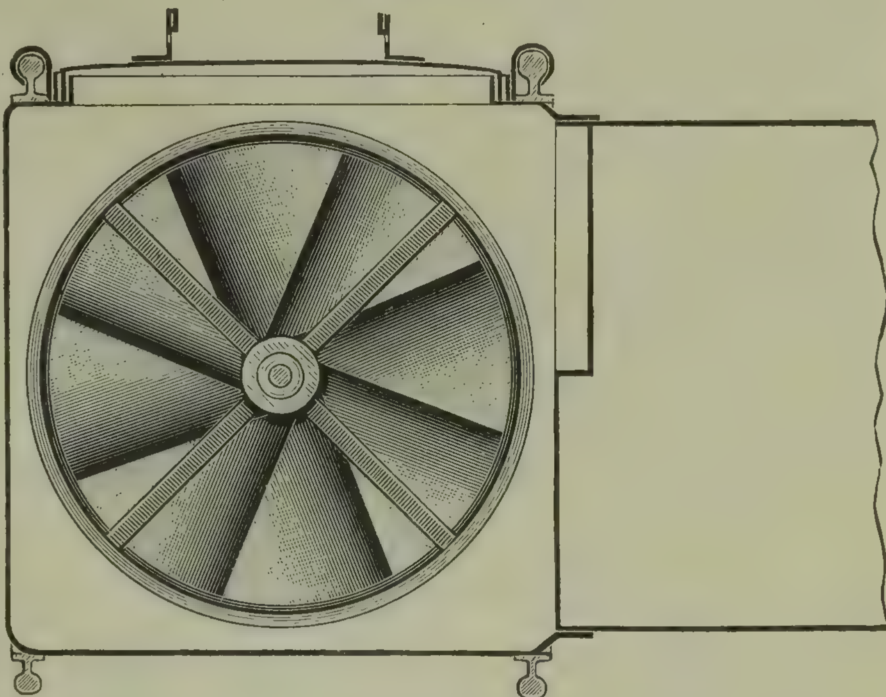
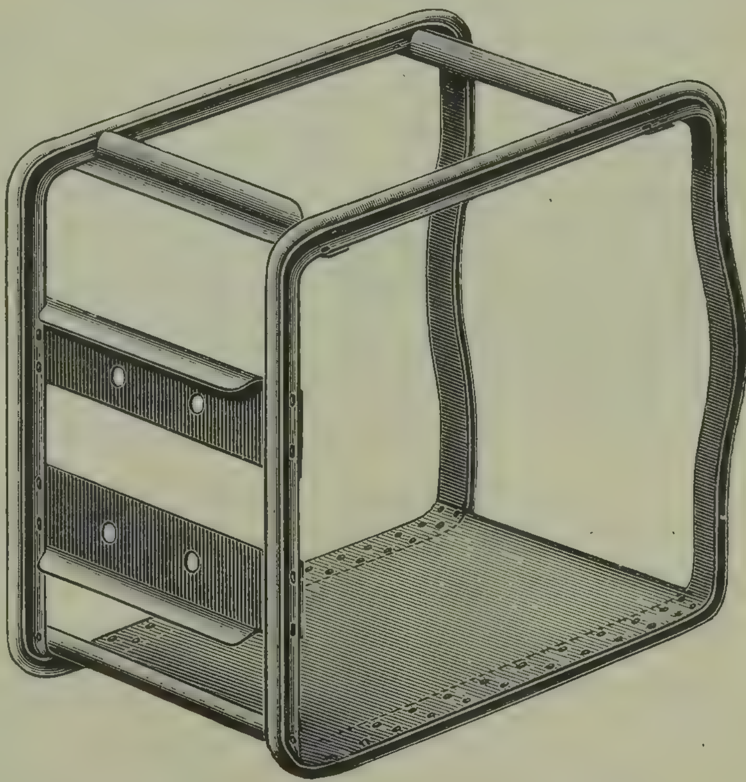


Fig. 237 bis 239 zeigen die Konstruktion eines Hartbleiventilators, nach freundlicher Mitteilung von Herrn Leutpold, in den Dora-Lys-Werken bei Pont Saint-Martin, Fig. 237 (a. v. S.) im Aufriß, Fig. 238 im Horizontalschnitt, Fig. 239 in perspektivischer Ansicht des Gehäuses. Man sieht deutlich, wie die eiserne Welle durch einen Hartbleimantel geschützt ist.

Fig. 239.



Benker (Mitteilung aus 1902) braucht für Intensivbetrieb, d. i. Produktion von 8 kg 53° Säure pro Kubikmeter Kammerraum, stets Wassergasstäubung und mechanische Zugbeförderung durch Ventilatoren, die er am liebsten zwischen zwei Gay-Lussactürme stellt. Wo nur ein Gay-Lussac vorhanden ist, kommt der Ventilator hinter diesen, dahinter aber noch ein kleiner Turm mit Wasserberieselung, um die Säurenebel niederzuschlagen, wozu Benker den Plattenturm (S. 422) allen übrigen Apparaten vorzieht. Er stellt diesen dann so hoch auf, daß die darin gebildete schwache Säure gleich in den Gloverturm laufen kann. Die Wirkung des Ventilators sieht Benker

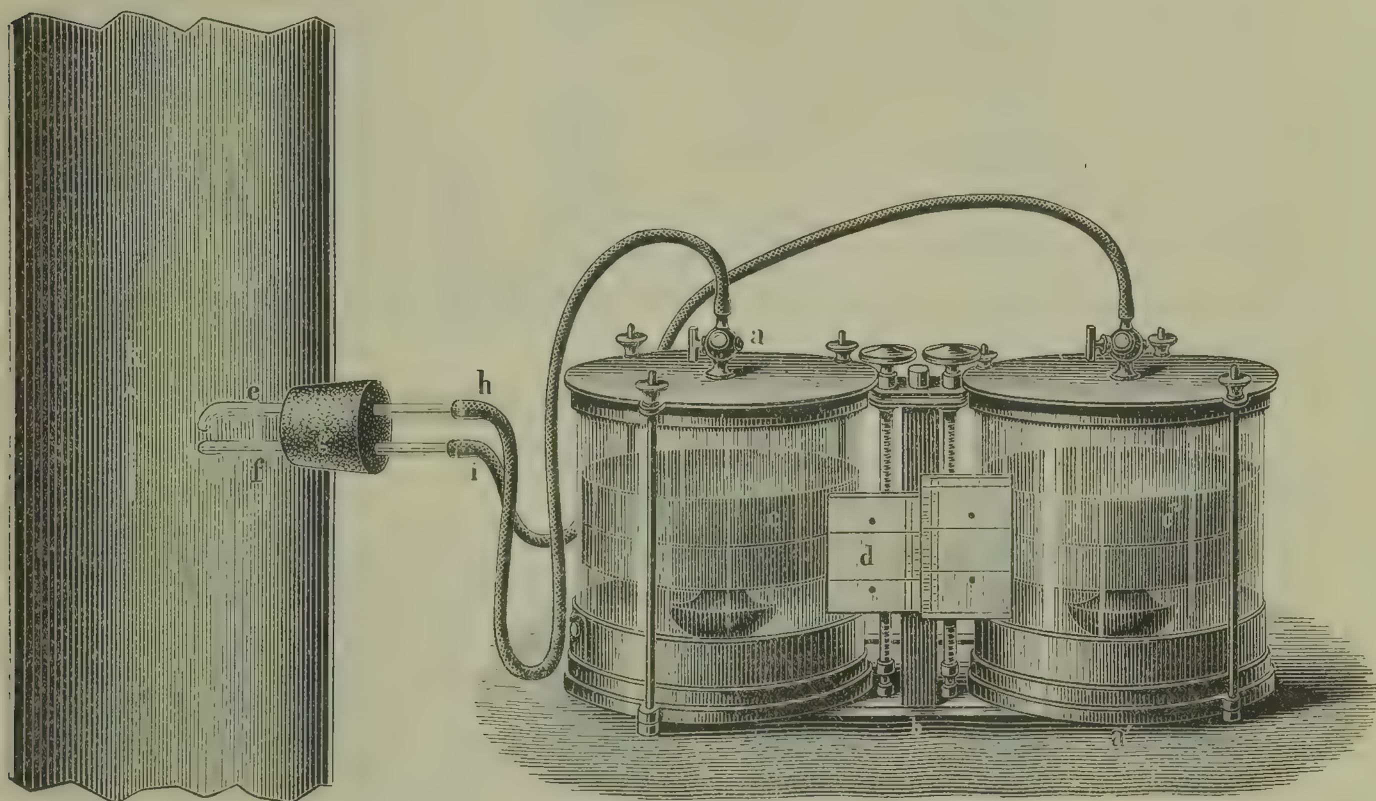
nicht darin, daß er mehr Luft ansaugen soll, als ein großer Schornstein es tun würde; die Luftmenge muß sich ja ganz nach dem Bedarf der Röstung richten, und muß nach ihm so reguliert werden, daß bei gewöhnlichen Kiesen die Endgase $4^1/_2$ bis 5 Proz., bei kupferhaltigen Kiesen bis $6^1/_2$ Proz. Sauerstoff enthalten (s. im 7. Kapitel). Vielmehr soll der Ventilator nur die bei Schornsteinzug unvermeidlichen Schwankungen durch Wind, Sonnenschein u. s. w. vermeiden und Zugmangel verhüten. Aber auch beim Ventilator muß man bedenken, daß wir in den Kammern nicht mit Luftvolumen, sondern mit Luftgewichten rechnen müssen, und muß ihn also mindestens zweimal am Tage etwas regulieren, um den Unterschied zwischen der Tages- und Nachttemperatur auszugleichen. — Versuche, einen Ventilator zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer aufzustellen, mißglückten Benker, wegen des viel größeren Angriffes durch die heißen, mit Wasserdampf beladenen Gase; auch erforderte er dort viel größere Dimensionen und Kraft als die am Ende des Systems aufgestellten Ventilatoren. Sogar Ventilatoren mit Umhüllung von Volvicsteinen, wie sie sich bei der Salzsäurefabrikation bewährt haben, wurden versucht.

Zugmesser (Anemometer).

Früher (S. 278) ist gesagt worden, daß das Combessche Windflügelanemometer sich zur Regulierung des Ofenganges nicht eignet, weil es ein zu leicht verletzbares Instrument ist. Wir müssen aber doch auf andere Anemometer hinweisen, die sich vorzüglich dazu eignen, zur Kontrolle des Zuges zu dienen. Zunächst das schon von Péclet angegebene Differentialanemometer, welches sehr genau wird, wenn man es (nach Fletcher) mit Äther füllt und noch anderweitig modifiziert, und wenn man (nach Hart und Swan) dem Schenkelrohre eine bedeutende Neigung gegen die Horizontale gibt, so daß der Unterschied im Niveau der beiden Schenkel sich über eine große Länge verteilt und mit größerer Genauigkeit abgelesen werden kann. Während das ursprüngliche Pécletsche Anemometer für so geringe Zuggeschwindigkeiten, wie sie ein Schornstein gibt, nicht brauchbar ist, so ist dies schon der Fall mit der Modifikation von Fletcher (beschrieben im Third Annual Report on the Alkali Act, 1863, by the Inspector, for 1866, p. 54 seq.), und noch mehr mit der Modifikation von Swan (konstruiert 1869, beschrieben in Transactions of the Newcastle-upon-Tyne Chemical Society, Jan. 26, 1871; vorgeschlagen auch unabhängig davon schon von Peter Hart, Chem. News 1870, **21**, 200). Das physikalische Prinzip, auf dem dieses Anemometer beruht, ist dieses: daß ein Luftstrom, welcher bei dem offenen Ende einer Röhre vorbeistreicht, darin ein partielles Vakuum hervorruft. Eine Anwendung dieses Prinzips kann man in einem bekannten Spielzeug sehen, in welchem man eine Flüssigkeit in einem Glasrohre mehrere Zoll in die Höhe steigen läßt, indem man durch eine andere Röhre über sein offenes Ende hinwegbläst; dies beweist die Entstehung einer Luftverdünnung in dem ersten Rohre. Wenn man also ein gerades Rohr durch ein Loch in dem Mauerwerk eines Rauchkanals oder Schornsteins, oder in der Wand eines Bleirohrs zum Abzug der Kammergase u. s. f. einführt, so daß der Gasstrom in dem

Kanal quer bei dem offenen Ende des Rohres vorbeistreicht, so wird darin ein partielles Vakuum gebildet werden, proportional zu der Geschwindigkeit des Stromes. Einer solchen Röhre wird sich aber auch die saugende Wirkung des Schornsteines selbst mitteilen, abgesehen von der Saugung, welche durch das Vorbeistreichen des Stromes vor ihrer offenen Mündung entsteht, und für den gegenwärtigen Zweck muß man diese beiden Kräfte unterscheiden. Um dieses zu bewirken, muß man zwei Röhren in den Schornstein einführen, wovon die eine gerade endigt, die andere so gebogen ist, daß die Biegung dem Luftstrome entgegensteht; beide Enden sind offen. Beide Röhren werden nun die Luftverdünnung durch die Saugkraft des Kamins erfahren; aber in dem geraden Rohre wird diese vermehrt werden durch die Saugkraft der daran vorbeistreichenden Luft, während sie in dem gebogenen Rohre vermindert wird durch

Fig. 240.



den Druck der hineinblasenden Luft. Die Differenz zwischen der Saugkraft beider Röhren wird also der Wirkung des Luftstromes in dem Kamine zuzuschreiben sein, und es bleibt nur übrig, diese Differenz zu messen, um daraus die Geschwindigkeit des Luftstromes abzuleiten. Zu diesem Zwecke werden die beiden Röhren mit einer U-förmigen Glasröhre verbunden, welche Wasser oder eine andere Flüssigkeit enthält; das Wasser wird dann in dem einen Schenkel in einem der Saugungsdifferenz entsprechenden Grade emporsteigen; da die saugende Kraft des Schornsteins gleichmäßig auf beide Schenkel wirkt, so wird sie eliminiert, und die Niveaudifferenz entspricht nur der verschiedenen Wirkung, welche der Luftstrom auf das gerade Rohrende, an dem er vorbeistreicht, und auf das gebogene, in welches er hineinbläst, ausübt. Da diese Wirkung mit der Geschwindigkeit des Luftstromes steigt und fällt, so kann man die letztere daraus ableiten. Wasser eignet sich zur Füllung der U-Röhre nur bei Luftströmen von größerer Geschwindigkeit als 1,5 m in der Sekunde; darunter wird

die Niveaudifferenz zu klein und ungenau und die Reibung an den Rohrwänden absorbiert einen zu großen Anteil derselben. Fletcher überwand die daraus entstehenden Schwierigkeiten folgendermaßen. Um die Reibung zu vermindern, wendete er zunächst, statt einer einfachen U-Röhre von etwa 1 cm Durchmesser, zwei Cylinder $a\,a'$ von 10 cm Durchmesser an, welche am Boden durch eine kleine Röhre b verbunden sind (Fig. 240 a. v. S.). Indem nun die Oberfläche, auf welche der Druck ausgeübt wird, hundertfach, dagegen der Umfang, an welchem die Reibung stattfindet, nur zehnfach vergrößert wird, steigert sich auch die Empfindlichkeit um das Zehnfache. Um das Steigen und Fallen der Flüssigkeit genau beachten zu können, dienen metallene Schwimmer $c\,c$, mit einer sehr feinen, auf der Drehbank eingeritzten Horizontallinie, und der mit Nonius und sehr feiner Schraubenadjustierung versehene Maßstab d erlaubt den Niveauunterschied bis auf $^1/_{1000}$ Zoll (gleich 0,025 mm) genau zu messen. Freilich ist dies bei Anwendung von Wasser nicht möglich, weil dessen Beweglichkeit zu gering ist, infolge von Adhäsion an dem Glase; da aber diese bei Äther nur $^1/_{2000}$ so groß ist (nach Versuchen von Fletcher), so kann man durch Füllung mit dem letzteren jede beliebige Genauigkeit erreichen. Die Figur zeigt zugleich, wie die beiden Glasröhren e und f vermittelst des Korkes g in eine Öffnung des Zugrohres k senkrecht zur Zugrichtung, aber die Biegung von f derselben gerade entgegenstehend eingesetzt und durch Gummischläuche $h\,i$ mit den Gefäßen $a\,a'$ verbunden sind.

Das Fletchersche Anemometer ist später bedeutend vereinfacht und in ein U-Rohr mit Noniusablesungen verwandelt worden („Taschenbuch für die Sodaindustrie u. s. w.", 1. Aufl., S. 85).

In dem ursprünglichen Aufsatze von Fletcher ist die mathematische Entwickelung der Gesetze für Ermittelung des Verhältnisses der Ablesungen zur Geschwindigkeit der Luftströme enthalten, und diese ist auch in der ersten Auflage dieses Werkes S. 312 bis 314 (vergl. auch S. 612) wiedergegeben worden. Wir geben hier nur die Schlußformel zur Ermittelung der Geschwindigkeit des Gasstromes v aus der Höhe der Äthersäule (vom spez. Gew. 0,740) $= p$, für Temperaturen t (in Fahrenheitgraden) und Barometerdrucken h (in englischen Zollen):

$$v = \sqrt{p\frac{29{,}92}{h} \times \frac{519}{459 + t}} \times 28{,}55.$$

Die auf S. 495 ff. folgende Tabelle für die den verschiedenen Ablesungen des Anemometers entsprechenden Geschwindigkeiten gibt die Werte für die Formel

$$v = 28{,}55\,\sqrt{p};$$

die Tabelle S. 498 ff. dient zur Korrektur für die Variationen in der Temperatur des Gasstromes. Die Korrektionen für kleine Variationen im Barometerdruck sind meist nicht erheblich, können aber durch Multiplikation des aus den beiden erwähnten Tabellen abgeleiteten Wertes mit $\frac{29{,}92}{h}$ für englische Zoll oder $\frac{760}{h}$ für Millimeter gemacht werden.

Tabelle zur Berechnung der Luftgeschwindigkeit mit dem Äthermanometer, nach der Formel $v = 28{,}55 \sqrt{p}$.

Temperatur 60° F. = 15,55° C. Barometer 760 mm.

Die Ablesungen der ersten Spalte, in englischen Zollen, sind auf Millimeter durch Multiplikation mit 25,40, die der zweiten Spalte, in engl. Fuß, auf Meter durch Multiplikation mit 0,3048 zu reduzieren.

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.
0,001	0,903	0,035	5,342	0,069	7,500
0,002	1,277	0,036	5,418	0,070	7,554
0,003	1,564	0,037	5,492	0,071	7,608
0,004	1,806	0,038	5,565	0,072	7,661
0,005	2,019	0,039	5,638	0,073	7,713
0,006	2,212	0,040	5,710	0,074	7,766
0,007	2,389	0,041	5,781	0,075	7,819
0,008	2,554	0,042	5,851	0,076	7,871
0,009	2,709	0,043	5,921	0,077	7,922
0,010	2,855	0,044	5,989	0,078	7,974
0,011	2,994	0,045	6,056	0,079	8,025
0,012	3,127	0,046	6,123	0,080	8,075
0,013	3,255	0,047	6,189	0,081	8,125
0,014	3,378	0,048	6,255	0,082	8,175
0,015	3,497	0,049	6,320	0,083	8,225
0,016	3,612	0,050	6,384	0,084	8,275
0,017	3,723	0,051	6,448	0,085	8,324
0,018	3,830	0,052	6,510	0,086	8,373
0,019	3,935	0,053	6,572	0,087	8,421
0,020	4,038	0,054	6,634	0,088	8,469
0,021	4,137	0,055	6,695	0,089	8,517
0,022	4,235	0,056	6,756	0,090	8,565
0,023	4,330	0,057	6,816	0,091	8,613
0,024	4,423	0,058	6,876	0,092	8,660
0,025	4,514	0,059	6,935	0,093	8,707
0,026	4,604	0,060	6,993	0,094	8,754
0,027	4,691	0,061	7,051	0,095	8,800
0,028	4,777	0,062	7,109	0,096	8,846
0,029	4,862	0,063	7,166	0,097	8,892
0,030	4,945	0,064	7,223	0,098	8,938
0,031	5,027	0,065	7,279	0,099	8,983
0,032	5,107	0,066	7,335	0,100	9,028
0,033	5,187	0,067	7,390	0,102	9,118
0,034	5,265	0,068	7,445	0,104	9,207

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.
0,106	9,295	0,192	12,51	0,278	15,06
0,108	9,383	0,194	12,57	0,280	15,11
0,110	9,469	0,196	12,64	0,282	15,17
0,112	9,554	0,198	12,71	0,284	15,23
0,114	9,639	0,200	12,77	0,286	15,28
0,116	9,724	0,202	12,83	0,288	15,33
0,118	9,808	0,204	12,90	0,290	15,38
0,120	9,891	0,206	12,96	0,292	15,44
0,122	9,972	0,208	13,02	0,294	15,49
0,124	10,053	0,210	13,08	0,296	15,54
0,126	10,13	0,212	13,15	0,298	15,59
0,128	10,21	0,214	13,21	0,300	15,64
0,130	10,29	0,216	13,27	0,302	15,70
0,132	10,37	0,218	13,33	0,304	15,75
0,134	10,45	0,220	13,39	0,306	15,80
0,136	10,53	0,222	13,45	0,308	15,85
0,138	10,60	0,224	13,51	0,310	15,90
0,140	10,68	0,226	13,57	0,312	15,95
0,142	10,76	0,228	13,63	0,314	16,00
0,144	10,83	0,230	13,70	0,316	16,05
0,146	10,91	0,232	13,76	0,318	16,10
0,148	10,98	0,234	13,82	0,320	16,15
0,150	11,06	0,236	13,88	0,322	16,20
0,152	11,13	0,238	13,94	0,324	16,25
0,154	11,20	0,240	13,99	0,326	16,30
0,156	11,27	0,242	14,05	0,328	16,35
0,158	11,34	0,244	14,11	0,330	16,40
0,160	11,42	0,246	14,17	0,332	16,45
0,162	11,49	0,248	14,23	0,334	16,50
0,164	11,56	0,250	14,28	0,336	16,55
0,166	11,63	0,252	14,34	0,338	16,60
0,168	11,70	0,254	14,40	0,340	16,65
0,170	11,77	0,256	14,45	0,342	16,70
0,172	11,84	0,258	14,50	0,344	16,75
0,174	11,91	0,260	14,56	0,346	16,80
0,176	11,98	0,262	14,62	0,348	16,85
0,178	12,05	0,264	14,68	0,350	16,89
0,180	12,11	0,266	14,74	0,352	16,94
0,182	12,18	0,268	14,79	0,354	16,99
0,184	12,25	0,270	14,84	0,356	17,04
0,186	12,31	0,272	14,90	0,358	17,09
0,188	12,38	0,274	14,96	0,360	17,13
0,190	12,45	0,276	15,01	0,362	17,18

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß per Sek.
0,364	17,23	0,430	18,72	0,496	20,10
0,366	17,28	0,432	18,77	0,498	20,14
0,368	17,33	0,434	18,82	0,500	20,18
0,370	17,37	0,436	18,86	0,510	20,38
0,372	17,42	0,438	18,90	0,520	20,58
0,374	17,47	0,440	18,94	0,530	20,78
0,376	17,52	0,442	18,99	0,540	20,98
0,378	17,56	0,444	19,03	0,550	21,17
0,380	17,60	0,446	19,07	0,560	21,37
0,382	17,65	0,448	19,11	0,570	21,56
0,384	17,70	0,450	19,15	0,580	21,75
0,386	17,75	0,452	19,20	0,590	21,94
0,388	17,79	0,454	19,24	0,600	22,12
0,390	17,83	0,456	19,28	0,610	22,30
0,392	17,88	0,458	19,32	0,620	22,48
0,394	17,93	0,460	19,36	0,630	22,66
0,396	17,98	0,462	19,41	0,640	22,84
0,398	18,02	0,464	19,45	0,650	23,02
0,400	18,06	0,466	19,49	0,660	23,20
0,402	18,11	0,468	19,53	0,670	23,38
0,404	18,16	0,470	19,57	0,680	23,55
0,406	18,20	0,472	19,62	0,690	23,72
0,408	18,24	0,474	19,66	0,700	23,89
0,410	18,28	0,476	19,70	0,750	24,73
0,412	18,33	0,478	19,74	0,800	25,54
0,414	18,38	0,480	19,78	0,850	26,32
0,416	18,42	0,482	19,82	0,900	27,08
0,418	18,46	0,484	19,86	0,950	27,83
0,420	18,50	0,486	19,90	1,000	28,55
0,422	18,55	0,488	19,94	1,250	31,93
0,424	18,60	0,490	19,98	1,500	34,97
0,426	18,64	0,492	20,02	1,750	37,77
0,428	18,68	0,494	20,06	2,000	40,37

Tabelle der Werte von $\sqrt{\frac{519}{459+t}}$ für Werte von t von 0 bis 1000 zur Temperaturkorrektion.

t sind die Grade nach Fahrenheit, zurückzuführen auf Grade Celsius nach der Formel:

$$t_1 = \frac{(t-32)\,5}{9}.$$

t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$
0	1,0634	175	0,9047	350	0,8010
5	1,0577	180	0,9012	355	0,7985
10	1,0520	185	0,8977	360	0,7960
15	1,0464	190	0,8943	365	0,7936
20	1,0409	195	0,8909	370	0,7912
25	1,0355	200	0,8875	375	0,7888
30	1,0302	205	0,8841	380	0,7865
35	1,0250	210	0,8808	385	0,7842
40	1,0198	215	0,8775	390	0,7819
45	1,0148	220	0,8743	395	0,7786
50	1,0098	225	0,8711	400	0,7763
55	1,0049	230	0,8680	405	0,7741
60	1,0000	235	0,8649	410	0,7729
65	0,9952	240	0,8618	415	0,7707
70	0,9905	245	0,8587	420	0,7685
75	0,9858	250	0,8557	425	0,7663
80	0,9812	255	0,8527	430	0,7641
85	0,9767	260	0,8497	435	0,7619
90	0,9723	265	0,8467	440	0,7598
95	0,9679	270	0,8438	445	0,7577
100	0,9636	275	0,8409	450	0,7556
105	0,9593	280	0,8380	455	0,7535
110	0,9551	285	0,8352	460	0,7514
115	0,9599	290	0,8324	465	0,7494
120	0,9468	295	0,8296	470	0,7474
125	0,9428	300	0,8269	475	0,7454
130	0,9388	305	0,8242	480	0,7434
135	0,9348	310	0,8215	485	0,7414
140	0,9309	315	0,8189	490	0,7394
145	0,9270	320	0,8163	495	0,7375
150	0,9232	325	0,8137	500	0,7356
155	0,9194	330	0,8111	505	0,7337
160	0,9156	335	0,8085	510	0,7318
165	0,9119	340	0,8060	515	0,7299
170	0,9083	345	0,8035	520	0,7280

t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F.	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$
525	0,7261	685	0,6736	845	0,6309
530	0,7243	690	0,6721	850	0,6297
535	0,7225	695	0,6706	855	0,6285
540	0,7207	700	0,6691	860	0,6273
545	0,7189	705	0,6676	865	0,6261
550	0,7171	710	0,6662	870	0,6249
555	0,7153	715	0,6648	875	0,6237
560	0,7137	720	0,6634	880	0,6225
565	0,7119	725	0,6620	885	0,6214
570	0,7102	730	0,6606	890	0,6203
575	0,7085	735	0,6592	895	0,6192
580	0,7068	740	0,6578	900	0,6181
585	0,7051	745	0,6565	905	0,6169
590	0,7034	750	0,6552	910	0,6158
595	0,7017	755	0,6538	915	0,6147
600	0,7000	760	0,6524	920	0,6136
605	0,6983	765	0,6511	925	0,6125
610	0,6967	770	0,6498	930	0,6114
615	0,6951	775	0,6485	935	0,6103
620	0,6935	780	0,6472	940	0,6092
625	0,6919	785	0,6459	945	0,6081
630	0,6903	790	0,6446	950	0,6070
635	0,6887	795	0,6433	955	0,6059
640	0,6871	800	0,6420	960	0,6048
645	0,6856	805	0,6407	965	0,6037
650	0,6841	810	0,6395	970	0,6026
655	0,6826	815	0,6382	975	0,6015
660	0,6811	820	0,6369	980	0,6004
665	0,6796	825	0,6357	985	0,5994
670	0,6781	830	0,6345	990	0,5984
675	0,6766	835	0,6333	995	0,5974
680	0,6751	840	0,6321	1000	0,5964

Wenn man den Druck in Millimetern abliest, so substituiert man für 29,92 überall die Zahl 760. Statt der Konstanten 28,55, welche für Zoll und Fuß gilt, nimmt man für Metermaß 1,727, so daß die Formel, wenn v' die Geschwindigkeit in Metern pro Sekunde und p' Ablesungen in Millimetern bedeutet, folgende Gestalt annimmt:

$$v' = 1{,}727 \sqrt{p'}.$$

(Tabellen, welche nach dieser Formel für metrische Maße und Celsiusgrade berechnet sind, finden sich in des Verfassers „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 4. Aufl. I, 165.)

Eine Korrektion für die verschiedene Ausdehnung des Äthers im Instrumente selbst ist meist nicht nötig, da dieses nur der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt ist; sie beträgt für je 10° F. (gleich 5,55° C.) Abweichung von 60° F. = 15,55° C. nur etwa 1 Proz. der Geschwindigkeiten, welche die Tabelle angibt; bei niedrigerer Temperatur als 60° F. mehr, bei höherer weniger.

Um die Ablesung genauer zu machen, liest man erst die Höhe in einem beliebigen Schenkel des Instrumentes ab, kehrt dann den Strom um, indem man das Rohr *e* mit *a* und *f* mit a_1 in Verbindung setzt, liest wieder ab und erfährt so das Doppelte des Druckunterschiedes, welchen die Saugung bei *f* hervorgerufen hat. Die so gefundene Zahl wird auf der Tabelle I abgelesen, und nach der Tabelle II für die Temperatur korrigiert. Wenn z. B. die erste Ablesung 1,039, die zweite, nach Umkehrung des Stromes, 0,861 war, so ist die Differenz 0,178. Nach Tabelle I ist die entsprechende Stromgeschwindigkeit 12,05 Fuß per Sekunde, jedoch nur, wenn die Temperatur des Luftstromes 60° F. war; ist sie z. B. 520° F., so muß man nach Tabelle II mit 0,7280 multiplizieren, und erhält also 12,05 × 0,7280 = 8,772 als wahre Geschwindigkeit.

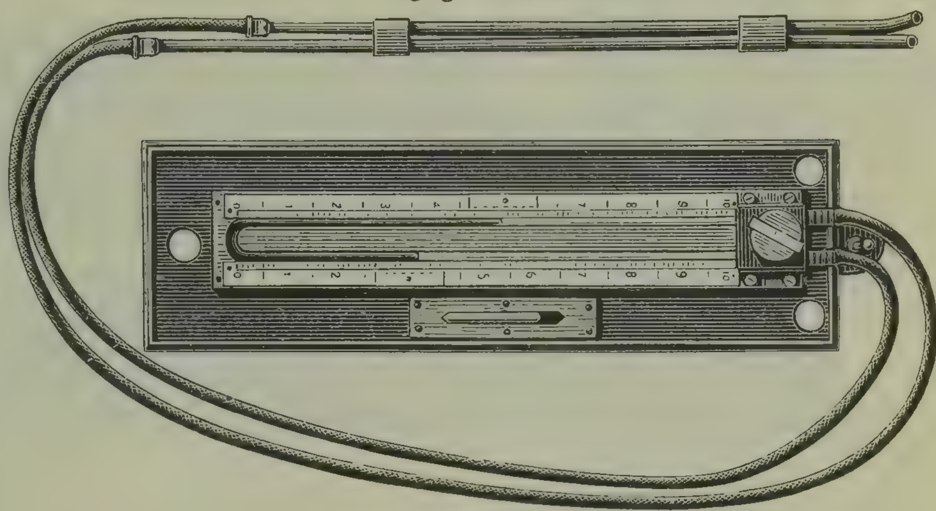
Dieses Instrument wird nicht durch Ruß, Hitze und korrosive Dämpfe beeinflußt; man kann es in einiger Entfernung von dem zu probierenden Kaminrohre aufstellen, wenn man längere Gummischläuche anwendet, und man kann es natürlich sowohl für saugende Ströme als für pressende (Ventilatoren u. s. w.) und als Windmesser selbst anwenden.

Wie jedes Anemometer zeigt freilich auch das Fletchersche nur den Druck an der Stelle, wo sich sein empfangender Teil gerade befindet, und man muß mit Rücksicht darauf die Röhren *e* und *f* so weit einführen, daß sie auf etwa ein Sechstel des Durchmessers in das Rohr reichen, an welcher Stelle eine der mittleren fast gleiche Geschwindigkeit in demselben herrschen soll; doch ist gerade dieser Punkt noch sehr zweifelhaft, und es ist bis jetzt kein Mittel bekannt, die absoluten Gasmengen, welche durch einen Kanal von irgend erheblicherem Querschnitt streichen, mit Sicherheit zu messen.

Fletchers Instrument ist von Swan in folgender Art verbessert worden (wobei dieser übrigens zu der ursprünglichen Konstruktion von Péclet zurückkehrte, die außerdem schon früher von Hart, Chem. News **21**, 200, empfohlen worden war). Statt der weiten Cylinder nimmt er eine U-Röhre von nur 3 mm Durchmesser, ebenfalls in der Biegung bedeutend verengert, um die Schwankungen zu verringern. Die Röhre ist 25 cm lang, und in einer Neigung von 1 : 10 gelegt; jeder Schenkel hat eine Skala und Nonius, der letztere zum Teil von Glas und zu gleicher Zeit die Skala und die Röhre überdeckend, so daß man mit Leichtigkeit auf $^1/_{100}$ Zoll (gleich $^1/_4$ mm) ablesen kann. Die Enden der Röhre stehen in Verbindung mit einem Zweiweghahn, so daß man die Umkehrung ihrer Verbindung mit den im Zugkanal befindlichen Röhren ohne Lösung einer Verbindung bewirken kann. Fig. 241 wird dies näher erläutern, wo jedoch das Instrument von oben gesehen abgebildet ist, so daß die Neigung der Röhre gegen die Vertikale nicht daran zu erkennen ist. Es steht auf einem mit Stellschrauben und Wasserwage versehenen Gestelle. Im übrigen wird das Instrument genau wie das Fletchersche angewendet; durch

die Neigung von 1 : 10 nimmt aber die Äthersäule die zehnfache Länge in der Röhre ein, als ihrer Höhe entspricht, und die Ablesung auf $^1/_{100}$ Zoll, welche mit größter Leichtigkeit gemacht werden kann, gibt dasselbe Resultat, wie diejenige auf $^1/_{1000}$ Zoll in dem Fletcherschen Instrumente, welche sehr mühsam und zeitraubend ist. Zwar hatte Fletcher wegen der größeren Reibung sich gegen enge Röhren erklärt; aber bei Anwendung von Äther ist die Reibung auch für engere Röhren ganz und gar zu vernachlässigen, wie Swan auch bei Wasser gefunden hat. Neuerdings ist Fletcher selbst von seinen weiten Cylindern mit Schwimmer auf gewöhnliche U-Röhren zurückgekommen. Das Swansche Anemometer muß immer genau horizontal seiner Längsrichtung nach aufgestellt werden; dagegen kann man es sich ersparen, auch querüber genau zu nivellieren, wenn man einmal die Ablesung in einem Schenkel macht, dann durch den Zweiweghahn den Strom umkehrt, wieder in demselben Schenkel abliest und die kleinere Höhe von der größeren abzieht; dadurch erfährt man, wie bei Fletchers Instrument die gewünschte Differenz, ohne in beiden Schenkeln ablesen zu müssen, was absolute Horizontalstellung auch querüber erfordern würde. Man erfährt die Zuggeschwindigkeit bei Swans Instrument ebenfalls aus Fletchers Tabelle, indem man nur die Ablesungen durch 10 dividiert. Der Wert dieser Verbesserung ist übrigens zweifelhaft, da man die Höhe der Ätherfläche in dem schiefen Rohre nicht entfernt mit derselben Genauigkeit wie in einem geraden Rohre ablesen kann. Dasselbe Prinzip zeigt auch das auf S. 502 abgebildete Manometer (Fig. 242).

Fig. 241.

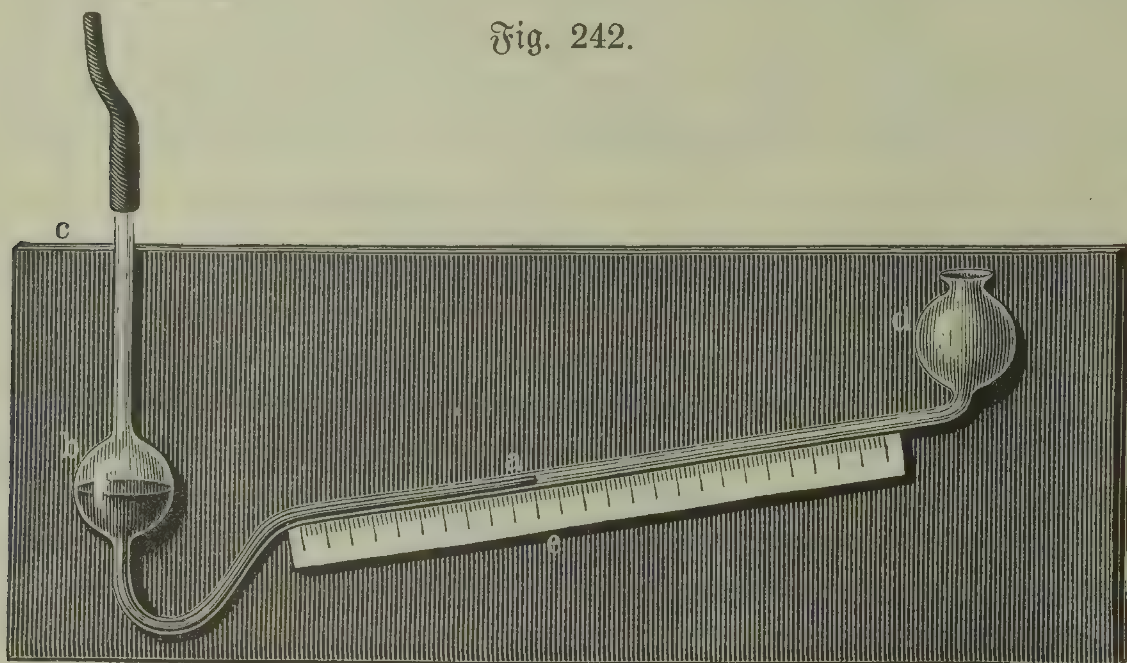


Andere Zugmesser sind z. B. der von Kretz (Dingl. polyt. Journ. **190**, 16), von Ramsbottom (ebenda **180**, 334), von Scheurer-Kestner (ebenda **206**, 448 und **222**, 427); keiner derselben scheint an Empfindlichkeit mit dem Fletcherschen wetteifern zu können und soll auf sie nur verwiesen werden. Das recht sinnreiche Anemometer von Hurter (Dingl. polyt. Journ. **229**, 160) eignet sich nur für den Laboratoriumsgebrauch. Vergl. auch Bourdon's Multiplikations-Anemometer, Compt. rend. **94**, 5.

Fryers Anemometer soll nach dem englischen Inspektionsberichte für 1877/78, S. 68, wo es beschrieben und abgebildet ist, das feinste aller solcher Instrumente sein. Es besteht aus zwei uhrglasförmig gewölbten Kupferplatten, zwischen welchen eine dritte ähnliche Platte an einer langen Spiralfeder (von oben herkommend) aufgehängt ist. Rings um die mittlere Platte schließt eine mit Kautschuklösung getränkte dünne Membran den Raum nach unten und oben dicht ab und erzeugt so zwei abgeschlossene Kammern. Ähnliche Membranen im

Zentrum gestatten eine kleine vertikale Bewegung der Achse, an welcher die Zentralscheibe aufgehängt ist. Die Spiralfeder hängt an einer Röhre, welche durch eine Schraubenmutter gehoben oder gesenkt werden kann. Jede Umdrehung der Schraubenmutter hebt oder senkt die Röhre um 10 engl. Zoll, und da ihr Umfang in 100 Tle. geteilt ist, so kann man $^1/_{1000}$ engl. Zoll (gleich etwa $^1/_{40}$ mm) ablesen. Zwei einander gegenüber stehende Schneiden am unteren Teile der Röhre gestatten die genaue Einstellung auf einen gewissen Punkt. Die obere und untere Kammer sind mit Hähnen versehen. Wenn nun diese durch Kautschukschläuche mit den Röhren in Verbindung gesetzt werden, in denen man eine Druckdifferenz messen will, so wirkt diese auf die große Oberfläche der mittleren Scheibe, wodurch die Spiralfeder gehoben oder gesenkt wird. Man dreht dann die Schraubenmutter, bis die beiden Schneiden wieder genau gegenüber stehen, was man durch ein Mikroskop und Mikrometer beobachtet. Man kann

Fig. 242.



hierdurch einen Druck von $^1/_{3000}$ engl. Zoll noch mit Sicherheit beobachten. Das Instrument ist freilich etwas voluminös, und nur wenig verbreitet.

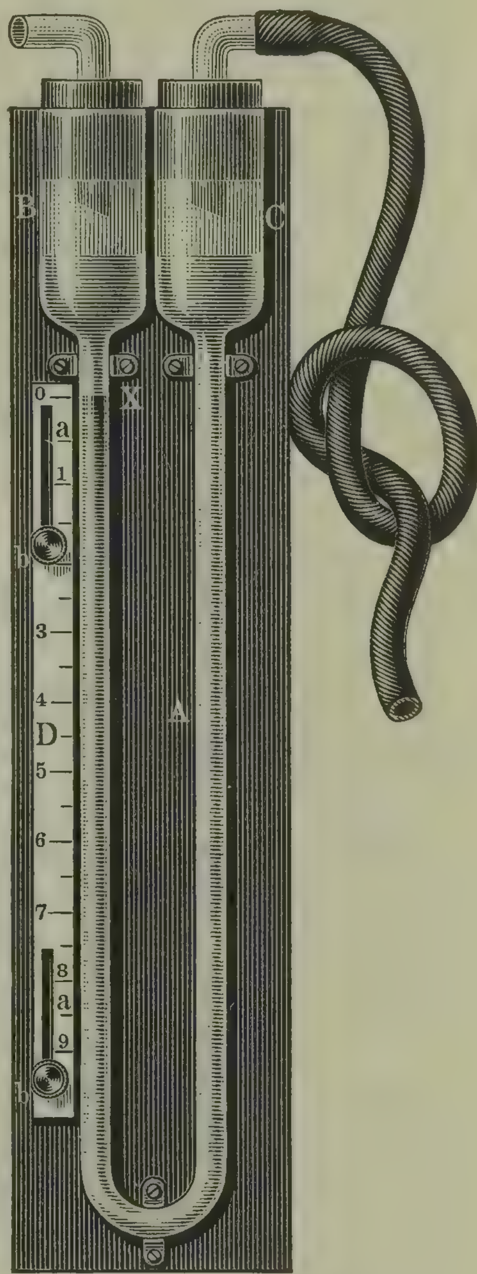
Kuhlmann (Sohn) schlägt vor, gefärbte Dämpfe am Fuße des Schornsteins zu entwickeln und den Zeitraum zu beobachten, welchen sie brauchen, um an der Mündung anzulangen (Chem. Industrie 1878, S. 137; aus Année industr. 1878, p. 67). Ein ähnliches Prinzip (Entwickelung eines Nebels von Schwefelsäuredämpfen) hatte schon Fletcher angewendet.

K. Walter in Mailand (briefliche Mitteilung) verwendet dazu ein mit etwas Brom beschicktes Fläschchen, durch dessen Stopfen ein kurzes, oben und unten offenes, sowie ein ebenfalls beiderseitig offenes, aber außen rechtwinklig abgebogenes und dort 1 m langes Glasrohr, beide von 5 bis 6 mm lichter Weite, gehen. Letzteres steht durch ein kurzes Kautschukröhrchen mit Quetschhahn in Verbindung mit einem in der Ofen- oder Kammerwand eingesetzten, gleich weiten Röhrchen. Man setzt den Stopfen mit beiden Röhren auf das (sonst mit einem Glasstopfen verschlossene) Bromfläschchen auf, öffnet den Quetschhahn und beobachtet nun, wie viel Sekunden der Bromdampf braucht, um das wage-

rechte, meterlange Glasrohr zu durcheilen. Dieser kleine Apparat eignet sich namentlich auch für äußerst geringe Zugstärken, z. B. in Sulfatmuffelöfen.

Ein sehr empfindlicher Druckmesser wird von C. Vogt beschrieben (Journ. f. prakt. Chem. **14**, 284). Der Druck wird an der Bewegung einer kleinen Luftblase beobachtet, welche in einem horizontal liegenden, 4 bis 5 mm weiten, kalibrierten Glasrohre spielt. Das Glasrohr ist übrigens mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt und steht beiderseits mit je einer am Boden tubulierten Flasche in Verbindung. Die eine ist 15 bis 16 cm, die andere 6 bis 8 cm weit; in beiden steht die Flüssigkeit gleich hoch. Auf den Spiegel der einen (weiteren) kann man durch geeignete Vorrichtungen den in den Bleikammern herrschenden Druck wirken lassen und dann dessen Größe an dem Stande der Luftblase beobachten. Je größer der Unterschied der Weite des Röhrchens und der Flaschen ist, um so empfindlicher arbeitet der Apparat. Es sind Einrichtungen getroffen, vor dem Gebrauche ein Luftbläschen in das horizontale Röhrchen eintreten zu lassen, und nach dem Gebrauche wiederum gleiches Niveau in den beiden Flaschen herzustellen.

Fig. 243.



Ein sehr einfacher Druckmesser, welcher aber für gewöhnliche Zwecke ganz genügend genau ist, ist in Fig. 242 gezeigt (aus Sorel, Industr. Chim., p. 142). Das Rohr *a* hat eine Neigung gegen die Wagerechte von 1 : 10; es besitzt am einen Ende eine Erweiterung *b* von 4 bis 5 cm Durchmesser, auf welche mittels des Kautschukrohres *c* der zu messende Druck wirkt. (Zur Messung von Saugkräften verbindet man das Kautschukrohr mit *d*.) Der Druckmesser wird mit verdünntem und durch Fuchsin u. dergl. rot gefärbtem Weingeist gefüllt. Da man die Bewegung der Flüssigkeit in der Kugel *b* vernachlässigen kann, so entspricht jede Bewegung der Flüssigkeit in dem Rohre *a*, gemessen auf dem Maßstabe *e*, einem Zehntel der wirklichen Druckhöhe. Wäre z. B. jeder Grad der Skala gleich 1 mm, so würde er einen wahren Druck von 0,1 mm anzeigen. Am besten versetzt man vor jeder Beobachtung die Flüssigkeit in Bewegung, um die störende Bewegung der Reibung in dem engen Rohre zu beseitigen.

Neuerdings sind Differentialmanometer sehr allgemein in Gebrauch gekommen, und scheinen in der Tat allen anderen voranzustehen. Es gibt schon viele Formen derselben, von denen am besten bekannt wohl das Instrument von Prof. Seger ist (Deutsch. Pat. Nr. 19 426), welches in Fig. 243 dargestellt ist. Das kalibrierte U-Rohr *A* trägt oben zwei cylindrische Erweiterungen *B* und *C* von gleichem Durchmesser. Das Brett, auf dem es befestigt ist, trägt noch einen

verschiebbaren Maßstab *D*, welcher durch die Schlitze *a a* und Schraubstifte *b b* stellbar ist. Das U-Rohr ist mit zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten angefüllt, z. B. mit schwerem Paraffinöl und verdünntem, gefärbtem Weingeist von beinahe demselben spezifischen Gewicht, in solcher Art, daß der Nullpunkt der Skala *D* genau auf die Berührungslinie der beiden Flüssigkeiten bei *X* eingestellt werden kann. Wirkt nun eine Saugkraft auf die Oberfläche der Flüssigkeit in *C*, welche sie in diesem Teile des Rohres aufzusteigen zwingt, so wird der Punkt *X* in mehrfach größerem Verhältnis erniedrigt, entsprechend dem Unterschiede in den Querschnitten des engen Teiles von *A* und der Erweiterung in *C*. Wenn z. B. die Querschnitte im Verhältnisse 1 : 20 stehen, so wird ein Druckunterschied von 1 mm durch ein Sinken des Punktes *X* im Betrage von 20 mm angezeigt werden. Der Maßstab ist so eingeteilt, daß er den in Millimetern Wasser ausgedrückten Druck anzeigt.

Sehr zweckmäßig ist auch das Anemometer von A. König (geliefert von Dr. H. Geißlers Nachfolger, Franz Müller in Bonn), welches auf demselben Prinzip wie das Segersche beruht, aber noch handlicher ist, indem die kommunizierenden Röhren konzentrisch angebracht sind; Abbildung und Beschreibung in des Verfassers Taschenbuch für Sodafabrikation, 2. Aufl. (1892), S. 106.

Berechnung des Volumens von feuchten Kammergasen bei höherer Temperatur bei verschiedener Stärke der Kammersäure.

Bei allen die Kammersäure betreffenden Berechnungen muß man nicht nur die Unterschiede zwischen der herrschenden Temperatur und Druck gegenüber 0° und 760 mm, sondern auch den Feuchtigkeitszustand der Kammeratmosphäre berücksichtigen. Augenscheinlich ist es untunlich, dies nach der Annahme zu tun, daß die Wasserdampfspannung in der Kammer dieselbe wie unter gewöhnlichen Bedingungen ist; die Gegenwart der Schwefelsäure, nicht nur am Boden, sondern überall in der Nebelform verbreitet, verändert die Spannung je nach der verschiedenen Konzentration der Säure. Mittels der auf S. 164 und 165 gegebenen Tabellen von Regnault und Sorel könnte man die Berechnungen in richtiger Weise ausführen; aber es ist bequemer, sich der auf S. 505 wiedergegebenen von Sorel berechneten Tabelle zu bedienen, welche unmittelbar das von einem Kubikmeter Luft, angenommen zu 0° und 760 mm Druck, eingenommene Volumen angibt, nachdem dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure von verschiedener Temperatur und Stärke, aber ohne Änderung des Druckes ins Gleichgewicht gebracht worden ist. Die Tabelle zeigt also den Einfluß der Temperaturerhöhung, gleichzeitig mit dem der Wasserdampfspannung bei der betreffenden Temperatur in Gegenwart von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationsgrade. Auf Abweichungen des Druckes von 760 mm ist dabei keine Rücksicht genommen; man kann diese durch Multiplikation des in der Tabelle gefundenen Wertes mit $\frac{760}{h}$ in Rechnung ziehen, wobei *h* den Barometerstand in Millimetern bedeutet.

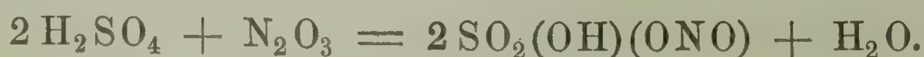
H_2SO_4 in der Säure	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
44 Proz.	1,042	1,063	1,085	1,108	1,132	1,160	1,192	1,225	1,263	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46 „	1,042	1,062	1,084	1,107	1,131	1,157	1,188	1,218	1,256	1,303	1,356	1,427	—	—	—	—	—	—
48 „	1,042	1,062	1,083	1,105	1,129	1,155	1,185	1,212	1,249	1,292	1,341	1,397	1,478	1,542	—	—	—	—
50 „	1,041	1,061	1,082	1,104	1,128	1,152	1,180	1,207	1,241	1,281	1,327	1,377	1,452	1,509	1,589	1,756	1,911	—
52 „	1,041	1,060	1,081	1,103	1,125	1,150	1,177	1,202	1,234	1,270	1,313	1,359	1,429	1,478	1,562	1,662	1,830	2,014
54 „	1,040	1,060	1,080	1,102	1,122	1,147	1,175	1,198	1,227	1,260	1,301	1,343	1,408	1,449	1,526	1,625	1,752	1,904
56 „	1,040	1,059	1,079	1,100	1,121	1,144	1,169	1,194	1,222	1,252	1,290	1,328	1,388	1,423	1,490	1,589	1,684	1,813
58 „	1,039	1,059	1,078	1,099	1,120	1,142	1,166	1,190	1,215	1,244	1,279	1,313	1,369	1,400	1,456	1,534	1,625	1,734
60 „	1,039	1,058	1,077	1,098	1,119	1,140	1,163	1,186	1,209	1,237	1,269	1,299	1,352	1,368	1,428	1,495	1,575	1,668
62 „	1,038	1,058	1,077	1,097	1,118	1,138	1,160	1,182	1,204	1,230	1,261	1,289	1,335	1,357	1,402	1,462	1,532	1,613
64 „	1,038	1,057	1,076	1,096	1,117	1,136	1,158	1,178	1,200	1,224	1,253	1,279	1,322	1,337	1,379	1,431	1,493	1,562
66 „	1,038	1,057	1,076	1,095	1,116	1,135	1,156	1,175	1,197	1,219	1,246	1,271	1,311	1,324	1,362	1,408	1,464	1,522
68 „	1,038	1,056	1,075	1,095	1,114	1,134	1,157	1,173	1,194	1,215	1,239	1,263	1,302	1,316	1,347	1,388	1,437	1,488
70 „	1,038	1,056	1,075	1,094	1,114	1,133	1,155	1,172	1,192	1,212	1,235	1,258	1,293	1,308	1,338	1,366	1,412	1,456
72 „	1,038	1,056	1,074	1,094	1,113	1,132	1,153	1,171	1,191	1,210	1,232	1,254	1,289	1,302	1,330	1,344	1,391	1,429
74 „	1,037	1,056	1,074	1,093	1,112	1,131	1,152	1,170	1,190	1,209	1,229	1,251	1,284	1,296	1,321	1,340	1,374	1,407
76 „	1,037	1,055	1,074	1,093	1,111	1,131	1,151	1,169	1,189	1,208	1,227	1,248	1,280	1,291	1,313	1,337	1,362	1,388
78 „	1,037	1,055	1,074	1,092	1,111	1,130	1,150	1,168	1,188	1,207	1,226	1,246	1,277	1,287	1,307	1,330	1,352	1,376
80 „	1,037	1,055	1,073	1,092	1,110	1,130	1,149	1,167	1,187	1,206	1,225	1,245	1,275	1,284	1,303	1,324	1,345	1,367
82 „	1,037	1,055	1,073	1,091	1,110	1,129	1,149	1,166	1,186	1,205	1,224	1,244	1,274	1,282	1,300	1,318	1,339	1,359

Sechstes Kapitel.

Die Wiedergewinnung der Salpetergase.

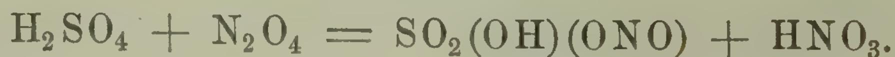
Die Wiedergewinnung der Stickstoffoxyde, welche in dem aus der letzten Kammer noch austretenden Gasgemische von Stickstoff und etwas überschüssigem Sauerstoff vorhanden sind, ist schon früher als eine für die rationelle Schwefelsäurefabrikation durchaus nötige Maßregel erwähnt worden, welche nicht nur mindestens zwei Drittel des Salpeters, sondern auch ganz erheblich (ein Viertel bis ein Drittel) des Kammerraumes erspart, das Ausbringen an Schwefelsäure erhöht und das Entweichen von sauren Dämpfen in die äußere Luft verhindert. Es existieren dafür mehrere Wege, welche sämtlich, mit Ausnahme einer einzigen Methode, nur eine kurze Besprechung verdienen. Die einzige wirklich durch die große Fabrikpraxis bewährte und, nach merkwürdig langer Zeit, aber schließlich ganz allgemein von allen gut geleiteten Fabriken eingeführte Methode ist die von Gay-Lussac schon 1827 vorgeschlagene, nämlich die Absorption der Salpetergase durch starke Schwefelsäure.

Die chemischen dabei in Betracht kommenden Tatsachen, nämlich das Verhalten der Oxyde und Säuren des Schwefels und Stickstoffs zueinander, sind im dritten Kapitel, S. 180 ff. ausführlich erörtert worden. Hier haben wir es mit den technischen Mitteln zu tun, die man anwenden kann, um den größten Teil der in den Kammeraustrittsgasen enthaltenen Salpetergase wiederzugewinnen. Wir erinnern daher nur an folgende Reaktionen. Mäßig konzentrierte Schwefelsäure absorbiert aus Gasgemischen kein Stickoxyd, außer wenn Sauerstoff dabei ist, wo dann natürlich höhere Stickoxyde gebildet werden. Salpetrige Säure wird unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure absorbiert nach der Formel:



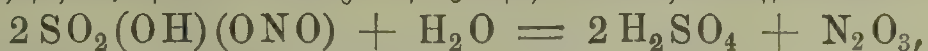
$$2\,H_2SO_4 + N_2O_3 = 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O.$$

Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) wird absorbiert unter Bildung sowohl der eben erwähnten Verbindung, wie auch von Salpetersäure:



$$H_2SO_4 + N_2O_4 = SO_2(OH)(ONO) + HNO_3.$$

Nitrosylschwefelsäure wird zersetzt schon durch Wasser allein:



$$2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3,$$

oder durch Wasser und Schwefligsäure:



$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Der gewöhnlichste Apparat zum Aufhalten der Salpetergase vermittelst konzentrierter Schwefelsäure ist der von Gay-Lussac (welcher damals konsultierender Chemiker der St. Gobain-Gesellschaft für ihre Schwefelsäurefabrik in Chauny war) i. J. 1827 zuerst vorgeschlagene Koksturm, welcher mit vollstem Rechte allgemein mit dem Namen seines Erfinders bezeichnet wird. Die Leichtigkeit, mit der man durch Hilfe dieses Apparates nicht allein mindestens zwei Drittel des sämtlichen Salpeters ersparen, sondern auch noch andere sehr bedeutende Vorteile erzielen kann, hätte, wie man meinen sollte, kurze Zeit nach Bekanntwerden der Erfindung eines so berühmten Chemikers zu ihrer allgemeinen Einführung führen sollen. Aber höchst merkwürdigerweise wurde nicht nur Gay-Lussacs Erfindung überhaupt im Jahre 1842 zum ersten Male (in Chauny) ausgeführt, sondern man mußte auch noch vierzig Jahre nach seiner Erfindung sagen, daß die meisten Schwefelsäurefabriken den Gay-Lussacschen Apparat, oder überhaupt irgend welchen Salpetergas-Aufhalter, nicht besaßen, und daß manche, die ihn früher angelegt hatten, ihn sogar wieder abgeschafft hatten!

Die Schuld daran trug der Umstand, daß man damals nur die Denitrierung der Nitrose durch Verdünnung kannte, und daß man meinte, die Kosten der Konzentration, der Säurehebung u. s. w. betrügen beinahe ebensoviel als die Ersparnis an Salpeter. Daß diese Ersparnis, welche man übrigens meist viel zu gering anschlug, nicht der einzige Vorteil des Absorptionsturmes sei, das wollte damals den Fabrikanten nicht einleuchten. Erst die große Teuerung des Chilisalpeters, welche von 1868 bis 1870 eintrat, führte wieder auf den Gegenstand zurück, und da man auch um diese Zeit auf dem Kontinent die Zusammensetzung der Kammergase, den Kammerraum u. s. w. genauer zu studieren anfing, wobei die Vorteile eines Überschusses von Salpetergasen in den Kammern, damit also zugleich des Absorptionsapparates für diesen Überschuß, in die Augen sprangen, so begann man solche Türme wieder anzulegen, um so mehr als einzelne Fabriken sie überhaupt nie aufgegeben hatten und sich dabei sehr gut standen.

In England, wo man sich weniger mit der Theorie befaßte, war inzwischen eine andere praktische Erfindung gemacht worden, welche die einzige wesentliche Schattenseite des Gay-Lussacschen Absorptionsturmes, die Notwendigkeit der Säurekonzentration, vollständig aus dem Wege schaffte, nämlich der Gloverturm. Während noch in den 60er Jahren des 19. Jahrhunderts sehr wenige Fabriken in England überhaupt ihre Salpetergase absorbierten, haben sich seitdem allmählich alle größeren und besseren Fabriken dazu entschlossen, den Gay-Lussacschen Absorptionsturm, und zwar fast immer verbunden mit dem Gloverschen Denitrierungsturm, einzuführen. Daß es noch einzelne Ausnahmen geben mag, ist sehr wahrscheinlich; wir reden aber hier nur von einigermaßen rationell geleiteten Fabriken.

Gay-Lussacs Absorptionsturm für Salpetergase

besteht aus einer am Ende des Kammersystems angebrachten, mehr hohen als weiten Kammer (einem Turm), deren Wände aus einem der Schwefelsäure widerstehenden Material gemacht sind, und deren Inneres mit einem Materiale gefüllt ist, welches eine sehr große Oberfläche gewährt. Dadurch wird ein von oben in den Turm gelangender Strahl von Schwefelsäure in kleine Tropfen zerteilt; zugleich wird durch die lockere Füllung der in dem Turme aufsteigende Gasstrom in viele einzelne Strahlen zerteilt und um so mehr die Berührung des Gases mit den Schwefelsäuretropfen und der die Oberfläche des Füllungsmateriales bedeckenden Säure befördert. Das Prinzip, welches hierbei angewendet wird, ist genau dasselbe, welches schon früher bei den „Skrubbers“ der Gasfabriken angewendet worden war, um das Leuchtgas durch Waschen mit Wasser von Ammoniaksalzen zu befreien, und welches auch bei der Kondensation der Salzsäure in der Sulfatfabrikation angewendet wird (s. Band II). Es besteht immer darin, möglichst viele Berührungspunkte zwischen dem Gase und dem Absorptionsmittel herzustellen, und dadurch die absorbierbaren Substanzen möglichst aus dem Gase auszuwaschen; oder man kann sich den Inhalt des Turmes als ein Filter vorstellen, welches nur das untätige Gas durchläßt, aber das mit dem Absorptionsmittel in Wechselwirkung tretende zurückhält.

Der Grund, warum man einem solchen Apparate die Form eines Turmes gibt, also ihn bedeutend höher als weit macht, ist der, daß bei Apparaten von bedeutendem Horizontalquerschnitt es ganz unmöglich ist, den verhältnismäßig immer dünnen Strahl der absorbierenden Flüssigkeit gleichmäßig über den ganzen Querschnitt zu verteilen, und daneben auch noch das Gas zu zwingen, der Flüssigkeit zu begegnen. Selbstverständlich hat das Gas immer die Tendenz, gerade da in die Höhe zu steigen, wo ihm der Weg nicht durch eine Flüssigkeit versperrt oder verengt ist, und nur bei ziemlich engen Säulen des Füllungsmateriales wird man es vermeiden können, daß nicht die Flüssigkeit fast ganz an einigen Stellen des Turmes herunterrinnt, während das Gas gerade an den anderen Stellen desselben hinaufsteigt, die beiden also in zu geringe Berührung kommen und die Flüssigkeit unten nur wenig beladen mit absorbierbaren Stoffen ankommt, während das Gas oben noch reich beladen mit diesen Stoffen entweicht.

Es ergibt sich daraus der Grundsatz: im allgemeinen einen Apparat für Gasabsorption, wie sie hier in Frage kommt, nur so weit zu machen, daß dem Zuge durch die Füllung kein Hindernis erwächst, und den nötigen Kubikinhalt der absorbierend wirkenden Füllung durch größere Höhe des Turmes herzustellen. Man erreicht dabei zugleich noch einen anderen Zweck: daß nämlich das Gas, wenn es unten in den Turm eintritt und mit absorbierbaren Teilen reich beladen ist, eine Flüssigkeit antrifft, welche schon viel von diesen Teilen enthält, also nicht so leicht mehr noch etwas davon aufnimmt, außer wenn ihm eine reichliche Zufuhr davon geboten wird, wie es aber gerade unter diesen Umständen der Fall ist. Auf der anderen Seite trifft das Gas hoch oben im

Turme, wenn es schon seiner absorbierbaren Teile fast ganz beraubt ist, ganz frische Flüssigkeit an, welche solche Teile auch aus einem armen Gase noch aufzunehmen die Energie besitzt, während eine schon teilweise gesättigte Flüssigkeit auf solch ein armes Gas gar keine Wirkung mehr auszuüben im stande wäre. Daraus ergibt sich die von der Praxis vollauf bestätigte Folgerung, daß man gesättigte Absorptionsflüssigkeiten neben erschöpften Gasen nur durch eine ziemlich große Höhe der Türme erreichen könne.

Man kann zwar eine bedeutende vertikale Absorptionsschicht auch dadurch erreichen, daß man zwei Türme nebeneinander stellt, und das Gas, welches oben aus dem ersten Turme austritt, in einem Rohre nach unten leitet und wieder in dem zweiten Turme nach oben aufsteigen läßt. Im allgemeinen ist jedoch diese Einrichtung nicht zu empfehlen, und zwar aus zwei Gründen. Erstens erleidet man dadurch einen Verlust an Zugkraft, weil man dem Gase die für den Zug schädliche Richtung nach unten auf einem Teile seines Weges anweisen muß, und seine Reibung in dem Verbindungsrohre groß ist; zweitens erlangt man dabei allerdings leicht eine vollkommene Auswaschung des Gases, aber nicht zugleich eine gesättigte Absorptionsflüssigkeit, sondern man muß beide Türme mit Flüssigkeit speisen und erhält diese im Durchschnitt nur halb so gesättigt, als wenn man einen Turm von der Höhe beider mit einem einfachen Flüssigkeitsstrahle gespeist hätte. Nur wo es auf die Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit nicht ankommt, ist es oft bequemer, zwei Türme hintereinander, als einen doppelt so hohen Turm anzuwenden. Neuerdings, wo man die Gay-Lussactürme weit mehr Arbeit als früher verrichten läßt, muß man allerdings in vielen Fabriken zwei Türme anlegen, und speist dann den ersten mit der vom zweiten ablaufenden Säure, die man zu diesem Zwecke wieder heben muß. Keinesfalls ist es anzuraten, wie man es in vielen Büchern und in manchen unzweckmäßig angelegten Fabriken findet, den Absorptionsturm, aus übel angebrachter Sparsamkeit, von doppeltem Horizontalquerschnitt anzufertigen, durch eine Vertikalwand in zwei Teile zu teilen und das Gas in einer Abteilung hinauf- und in der anderen herabgehen zu lassen. Man erreicht dabei nur eine unbedeutende Ersparnis in der Anlage gegenüber derjenigen zweier Türme oder eines doppelt so hohen Turmes; man opfert dagegen diejenige Hälfte des Turmes, in welcher das Gas absteigt, fast ganz nutzlos auf, weil hier, wo das Gas und die Flüssigkeit sich in derselben Richtung bewegen und sehr wenig Reibung zwischen ihnen stattfindet, erfahrungsgemäß auch ihre gegenseitige Wirkung höchst unbedeutend ist, und beide meist friedlich in gesonderten Strömen nebeneinander hinuntergehen, und unten fast ganz unverändert ankommen. Man kann nur dann die Einrichtung eines Doppelturmes gebrauchen, wenn man in diesem die Zwischenwand ganz durchgehend macht, und das Gas aus der einen Abteilung durch ein besonderes Rohr nach unten führt, um es auch in der zweiten nach oben aufsteigen und dem Säureregen begegnen zu lassen. Dies kommt dann mit der Einrichtung zweier nebeneinander liegender Türme überein.

Was die Weite des Absorptionsturmes betrifft, so muß man berücksichtigen, daß ein solcher erheblich weiter sein muß als ein leeres Rohr, welches

für den Gasstrom vollständig genügen würde, nicht allein, weil die Füllung des Turmes einen bedeutenden Teil seines Querschnittes in Anspruch nimmt und nur der geringere Teil desselben als lichte Öffnung bleibt, sondern auch darum, weil die Füllung absichtlich so eingerichtet sein muß, um den Gasstrom in möglichst viele einzelne, fortwährend in ihrem Wege abgelenkte Strahlen zu zerteilen, und ihn einer möglichst großen Reibung an den mit Absorptionsflüssigkeit benetzten Oberflächen der Füllung auszusetzen. Der Turm muß also entsprechend weiter sein, um auch dieser absichtlich vermehrten Reibung Rechnung zu tragen. Ferner ist auch dies in Berücksichtigung zu ziehen: je langsamer der Gasstrom ist, um so mehr Zeit wird für die Wirkung der Absorptionsflüssigkeit gegeben, und um so vollkommener wird diese sein; man müßte demnach dem Turme gerade einen recht weiten Querschnitt geben, um den Gasstrom zu verlangsamen, und wenn man auch darin aus den oben entwickelten Gründen nicht sehr weit gehen darf, so ergibt sich doch daraus der Schluß, daß man eine Art Mittelweg innehalten muß; man soll den Turm weit genug machen, um den Zug nicht zu behindern, und um dem Gase hinreichende Zeit zur Berührung mit der Flüssigkeit zu lassen, aber nicht so weit, daß die Flüssigkeit sich nicht mehr gleichmäßig verteilen läßt, und das Gas ihr ausweichen kann. Berechnungen lassen sich natürlich über die richtige Weite unmöglich anstellen; es kann nur die praktische Erfahrung entscheiden. Früher nahm man an, daß gewöhnliche, mit Koks gefüllte Gay-Lussactürme nicht viel über 2 m weit sein dürften, um eine gleichförmige Verteilung der Gase und der Säure zu erreichen, aber neuerdings hat man Türme von über 4 m Weite gebaut, und will auch bei diesem großen Querschnitt keine Nachteile gespürt haben.

Die Dimensionen des Gay-Lussacturmes richten sich notwendigerweise nach denjenigen des Kammersystemes; man kann seinen Kubikinhalt im Minimum auf 1 Proz. von demjenigen des Kammerraumes annehmen. Für Systeme von 4000 bis 6000 cbm Inhalt sollte man allerwenigstens einen Turm von 1,8 m Durchmesser, bezw. Seite, und 15 m Höhe haben; für ein solches von 2000 bis 3000 m genügt ein Turm von 1,2 bis 1,5 m Durchmesser und 12 m Höhe. Besser macht man in beiden Fällen den Turm noch 3 m höher als angegeben; man wird um so mehr an Absorptionssäure sparen, je höher der Turm ist, und einen je längeren Weg sie mithin zu machen hat. Das Obige bezieht sich übrigens auf den Betrieb mit Kiesen und Blende; bei Rohschwefel braucht der Turm nicht über 8 m hoch zu sein.

Unzweifelhaft gestattet ein größerer Raum zur Absorption, etwa 2 Proz. vom Kammerraum, mit bedeutenderer Ersparnis an Salpeter als obige Abmessungen zu arbeiten; bei größeren Kammersystemen wird man aber diesen Raum jedenfalls auf zwei Türme verteilen müssen. In der Tat hat man positive Erfahrungen derart an vielen Orten gemacht. So fiel z. B. in der chemischen Fabrik zu Jarrow, als der Kubikinhalt der Gay-Lussactürme auf 90 Kubikfuß für jede wöchentlich verbrannte Tonne Pyrit (d. i. 2 Proz. des Kammerraumes) gebracht wurde, der Salpeterverbrauch von 1,45 auf 1,05 Tle. für 100 Tle. Pyrit. Ähnliche Erfahrungen habe ich aus Runcorn gehört. Eine Tabelle der Gay-Lussac- und Gloverräume der Fabriken in Lancashire

findet sich oben, S. 408. Die neuesten deutschen und französischen Fabriken gehen sogar bis zu 3 Proz. des Kammerraumes.

Das System Nr. I in Oker (S. 401) hat drei parallel geschaltete Gay-Lussactürme, jeder von 1,16 m Durchmesser und 11,68 m hoch, von 37,02 cbm Inhalt = 1,09 Proz. des Kammerraumes. Die anderen vier Systeme haben ähnliche Türme, die 1,30—1,45—1,70—0,96 Proz. des Kammerraums enthalten. Sie sind mit Koks ausgesetzt und werden mit 100 bis 130 Proz. der Tagesproduktion an Säure von 60° B. berieselt. In einem Falle ist noch ein kleiner Plattenturm vorgeschaltet, was sehr gute Resultate ergeben hat (s. u.).

Auf den verschiedenen, der Gesellschaft von Saint-Gobain, Chauny und Cirey gehörigen Fabriken betrug der eigentliche wirksame Arbeitsraum (d. h. der mit Koks erfüllte Raum) der Gay-Lussactürme früher etwas über 5 cbm für je eine Tonne Pyrit, der in 24 Stunden verbrannt wurde, oder 0,7 bis 1 Proz. des Kammerraumes. Neuerdings ist dieser Raum sehr vergrößert worden und beträgt jetzt 13 bis 15 cbm für eine Tonne Pyrit, oder 2 bis 3 Proz. des Kammerraumes. Dies schließt also den Raum unterhalb des Rostes, denjenigen oberhalb des Koks und den durch das Ziegelfutter beanspruchten Raum nicht mit ein, während man sonst meist den ganzen Raum innerhalb des Bleimantels rechnet. Dieser große Raum erklärt sich durch den dort bestehenden Intensivbetrieb; vergl. S. 409, 413, 475 u. s. w.

Die Fundamente des Turmes müssen selbstverständlich sehr solid, und wenn möglich so konstruiert sein, daß etwa überfließende Säure sie nicht beschädigt. Man macht sie gern so hoch, daß der Abzug für das Gas aus der letzten Kammer nicht abwärts zu steigen braucht, um in den Turm einzutreten; doch würde dies bei sehr hoch fundamentierten Kammern bedeutende Schwierigkeiten und Kosten verursachen, und man baut dann den Turm nur so hoch vom Boden, daß von seinem Boden Fall für ein Säurereservoir und von diesem nach dem Druckkessel für die Nitrose bleibt.

Meist bestehen die Fundamente aus massivem Mauer- oder Steinwerk, oder aber aus einem 0,5 m dicken, auf zwei starken Pfeilern ruhenden Gewölbe. Zuweilen nimmt man gußeiserne Säulen, auf welche schmiedeiserne oder gußeiserne Träger gelegt werden; über diesen folgen dann T-Eisen oder Eisenbahnschienen, so eng zusammengelegt, daß sie einen zusammenhängenden Boden bilden. Alles Eisen-, Ziegel- oder Steinwerk muß mit (oft erneuertem) Teeranstrich versehen und oben noch mit einem Bleiblech abgedeckt werden, welches alle heruntertropfende Säure von den Pfeilern weg an einen unschädlichen Ort ableitet. Auch bei den Glovertürmen muß man mit den Fundamenten ähnlich verfahren.

Das Gerüst von Gay-Lussactürmen wird zuweilen aus Winkeleisen, aber weit häufiger aus Holz gemacht. Bei eckigen Türmen werden diese Gerüste auf die bekannte, auch aus den später folgenden Zeichnungen ganz deutliche Weise errichtet. Für cylindrische Türme von mäßigem Querschnitt macht man am zweckmäßigsten ein Gerüst aus vier Ständern, welche in den Ecken eines Quadrates stehen; an diesen sind alle 2 m hoch gußeiserne Konsolen befestigt, von

denen an Haken breite Eisenreifen (etwa 8 cm breit) herabhängen, welche sich eng an den Turm anschließen und den Bleimantel unterstützen. Türme von großem Querschnitt baut man wie runde Glovertürme (s. u.).

Das Holzgerüst muß bei Gay-Lussactürmen (und noch mehr bei Glovertürmen) ebenso sorgfältig vom Blei entfernt gehalten werden, wie bei den Bleikammern selbst (S. 372, 382 u. s. w.).

In den meisten Fällen macht man den Gay-Lussacturm aus Blei. Das Blei wird in kontinentalen Fabriken oft unnötig dick genommen (6 bis $12^1/_2$ mm), in englischen oft nicht mehr als 3 mm stark, selbst nur 2,6 mm, wie die Kammern selbst; besser aber doch $3^1/_2$ mm, mit etwas stärkerem Boden. Es ist kein Grund vorhanden, warum man stärkeres Blei nehmen sollte; die Gase und die Säure sind in dem Apparate ganz kalt oder nur ganz mäßig warm, sollen in der Tat so kalt wie möglich sein, und der Seitendruck der Koks ist bei richtiger Schichtung nicht so stark, daß er Besorgnis einflößen könnte. Ohnehin ist ja die Bleiwand notwendigerweise immer durch ein Gerüst gestützt. Man findet runde und viereckige Türme; die ersteren ersparen an Blei für den gleichen Querschnitt. Häufig findet man sie mit Ziegeln inwendig ausgekleidet, welche beim Einfüllen der Koks trocken mit eingesetzt werden; man nimmt dazu oft nur 25 mm dicke Fliesensteine, um nicht zu viel Raum wegzunehmen. Der Zweck davon ist der, zu verhindern, daß bei dem unvermeidlichen Setzen der Koksfüllung ein scharfes Stück einen Riß in das Blei machen könnte. An sich wäre es wohl kaum der Mühe wert, wegen einer so unbedeutenden Sache, der sich so leicht durch Auflöten eines Flickens Blei abhelfen läßt, die Kosten der Ziegelauskleidung zu unternehmen, und dabei zugleich den Turm faktisch um so viel enger zu machen; den Seitendruck der Koks verhindert man nur, wenn man mindestens eine ganze Ziegelstärke (0,225 m) zur Auskleidung verwendet, was man oft doch nicht tut, weil es gar so viel Raum wegnimmt. Allerdings ist nicht zu leugnen, daß die mit Ziegeln ausgekleideten Türme reinlicher als die nicht ausgekleideten aussehen, bei denen man oft Ausbiegungen durch Koksstücke bemerken kann.

Fig. 244.

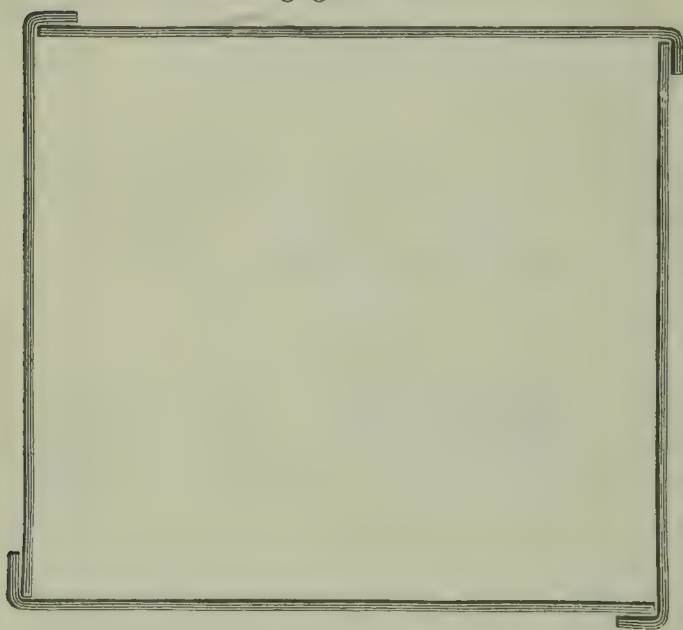
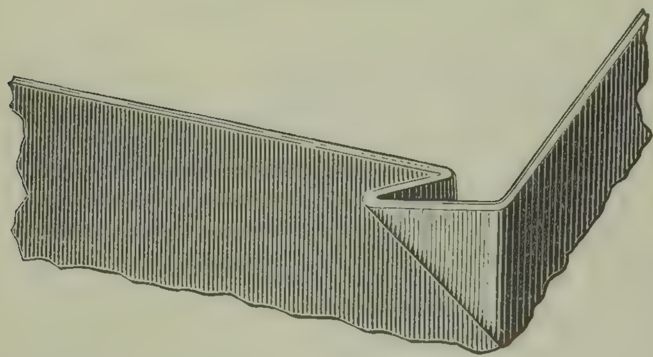


Fig. 245.



Bei viereckigen Türmen sollen die die Seiten bildenden Bleitafeln von oben bis unten aus einem Stück sein und an den Ecken umgebogen werden, um mit der nächsten Seite zusammengelötet zu werden (Fig. 244). Man legt

am besten die zusammengerollte Tafel auf die Höhe des Turmbodens und wickelt sie ab, indem man den übrig bleibenden Teil der Rolle, sowie sie aufsteigt, unterstützt und während des Aufrollens die Bleilappen an ihren Stellen anbringt. Dies ist viel sicherer als das umgekehrte Verfahren, wo man die ganze Rolle auf die Höhe bringt und sie sich allmählich nach unten abwickeln läßt, unter Anbringung der Lappen. Der Überstand muß hier, wie auch bei den Glovertürmen, nach außen liegen, weil sonst das Blei hier sehr schnell zerstört wird. Der Boden wird aus einer einzigen Tafel gemacht, deren Kanten aufgebogen werden, um das Schiff zu bilden; die in den Ecken übrig bleibenden Stücke werden nicht ausgeschnitten, sondern das Blei wird nur umgefaltet, so daß hier keine Lötung notwendig ist (Fig. 245).

Runde (cylindrische) Türme werden aus einzelnen Bleiringen oder Trommeln zusammengesetzt, welche übereinander mittels Laschen an den senkrechten Ständern angenagelt, oder noch besser in der Art befestigt werden, daß man den Überstand der Lötnaht über die an den Ständern aufgehängten Eisenreifen (S. 512) herüberbiegt. Dies schützt die Reifen gegen die Säure und stützt zugleich den Turm sehr gut. Wenn mehr als vier Ständer vorhanden sind, so muß man einen derselben während des Baues auslassen, um die Bleitrommeln einführen zu können.

In Südfrankreich findet man auch achteckige, aus Volvic-Lava wie ein Salzsäure-Kondensationsturm erbaute Gay-Lussactürme ohne Bleimantel.

Die innere Füllung (Aussetzung) der Gay-Lussactürme bestand früher fast immer und besteht auch heute noch vielfach aus Koks. Dieses Material wurde früher allgemein als das beste für den vorliegenden Zweck dienliche angesehen, weil seine unregelmäßige Gestalt und rauhe Oberfläche dem Gase eine große Berührungsfläche mit der Flüssigkeit darbietet. Auch ist das verhältnismäßig geringe Gewicht des Koks ein Vorteil gegenüber einer Füllung aus Glas, Steinzeug, Kieseln u. dergl. Zwei Vorteile jedoch, die man für Koks ebenfalls in Anspruch nimmt, sind in Wirklichkeit nicht vorhanden. Der eine ist der, daß die Koks infolge ihrer Porosität eine große innere Oberfläche für die Gegenwirkung von Gas und Flüssigkeit darbieten. Das ist aber ein großer Irrtum; einmal sind poröse Koks überhaupt für einen Koksturm gar nichts wert, sondern nur ganz dichte, und zweitens würden sich ja die Poren sofort mit Flüssigkeit vollsaugen, die mit dem außen daran vorbeistreichenden Gase gar nicht in Berührung kommt. Nicht ihrer Porosität wegen, sondern ihrer viel rauheren und dadurch größeren Oberfläche wegen haben die Koks einen Vorzug vor Glas- und Tonscherben u. s. w. Man muß sogar in dieser Beziehung höchst sorgfältig in der Auswahl der Koks sein. Retortenkoks (Gaskoks) sind überhaupt gar nicht zu gebrauchen, nur die härtest gebrannten Zechenkoks (Schmelzkoks), welche klingend und so wenig porös wie möglich sind. Ihre Farbe soll silberweiß, nicht mattschwarz sein. Man muß sie sorgfältig aussuchen, und alle mattschwarzen Stücke verwerfen. Zuerst liest man nur die großen Stücke aus, welche oft 30 cm und darüber lang sind; diese werden in regelmäßigen horizontalen Schichten, möglichst einander kreuzend, zunächst über dem Roste des Turmes eingelegt, wobei jedes Stück mit der Hand gelegt werden muß, so unbequem es

auch ist, daß der Arbeiter dazu bis zum Boden des Turmes herabgelassen werden und sein Material auf demselben Wege erhalten muß.

So wird das erste Drittel des Turmes gefüllt; dann kommen etwas kleinere Stücke, und für das letzte Drittel können noch kleinere, und zwar einfach aus Körben hineingestürzt, verwendet werden; doch kommt nichts hinein, was nicht durch ein Sieb mit 75 mm weiten Maschen von allem Grus befreit worden ist. Wenn ein Koksturm nicht auf das allersorgfältigste gefüllt worden ist, so wird entweder darin der Zug zu sehr gehindert, oder dem Gase zu freier Weg gelassen werden; oder aber, was dann der häufigste und der schlimmste Fall ist, an einigen Stellen ist die Füllung zu lose und die Absorption dadurch schlecht, an anderen aber zu dicht und der Zug dadurch behindert.

Weiche, poröse Koks sind aus zwei Gründen durchaus zu verwerfen: erstens können sie den Druck der darüber lagernden Säule nicht aushalten, sondern werden zermalmt und hindern dann den Zug; zweitens werden solche weichen Koks durch die Nitrose bald angegriffen und in einen dicken Brei verwandelt, welcher ebenfalls in höchst störender Weise auf den Zug wirkt, und dazu führen kann, daß man den Turm ausschalten und umpacken muß. Auch teilen solche weichen Koks der Säure monatelang eine dunkelbraune Farbe mit.

Ein oft früher für Koks in Anspruch genommener Vorteil muß eben als unbegründet zurückgewiesen werden, nämlich der, daß er durch die im Gay-Lussacturme vorhandenen Gase und Flüssigkeiten nicht chemisch angegriffen werde. Im Gegenteil habe ich schon vor längerer Zeit gezeigt (Chem. Ind. 1885, S. 31), daß folgendes der Grund der feststehenden Erscheinung ist, wonach die Nitrose nur unter ganz abnormen Umständen Salpetersäure enthält, selbst wenn in den in den Turm eintretenden Gasen N_2O_4 vorhanden ist. Der Koks reduziert nämlich die ursprünglich aus dem N_2O_4 entstehende Salpetersäure zu Nitrosylschwefelsäure, allerdings nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur, aber rasch und vollkommen bei etwas höherer Temperatur, sage 30 bis 40°. Später (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 195) habe ich dann gezeigt, daß diese Wirkung weiter geht und daß auch die salpetrige Säure durch den Koks reduziert wird, indem Stickoxyd und Kohlensäure entstehen. Allerdings geht dies bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur nur sehr langsam vor sich; aber selbst dann ist doch die Wirkung schon merklich, und bei Temperaturen über 70° ist sie sehr stark (drittes Kapitel, S. 198). Dies erklärt ohne Zweifel einen Teil der Salpeterverluste bei der Schwefelsäurefabrikation und scheint dafür zu sprechen, daß man eine Füllung anwenden soll, auf welche die Salpeterverbindungen in keiner Weise chemisch wirken können. In der Tat müssen in manchen Fabriken die Kokstürme alle Jahre neu gefüllt werden, und an Orten, wo man die Koksfüllung durch Toncylinder (vergl. unten bei dem Gloverturm) ersetzt hatte, wurde die Nitrose viel stärker, als sie bei Koksfüllung gewesen war. Auch Hallwell (Chem. Ztg. 1893, S. 263) bemerkte, daß in einem ihm bekannten Falle bei Ersetzung des Koks durch Steinfüllung eine nicht unbedeutende Ersparnis an Salpetersäure entstand.

Natürlich ist die Einwirkung auf dichten Koks geringer als auf porösen Koks, wie auch meine Versuche direkt erwiesen haben. Der letztere widersteht

nicht einmal der Wirkung von reiner konzentrierter Schwefelsäure, ohne seine Struktur zu verlieren. Schließlich aber werden alle Arten Koks allmählich abgenutzt und lange, ehe der wirkliche Gewichtsverlust eine Neufüllung des Turmes nötig machen würde, verstopft schon der durch Zerfallen eines Teiles Koks gebildete Schlamm den Zug in unerträglicher Weise. Ausspülen des Turmes durch einen starken Wasserstrahl hilft zuweilen, aber lange nicht immer.

Bei sehr hohen Türmen werden bisweilen eiserne, mit Blei überzogene Roste in verschiedenen Höhen eingeschaltet, um den Druck der oberen auf die unteren Koksschichten zu entlasten. Wenn solche Roste nicht sehr sorgfältig eingerichtet werden, wie dies bei unseren Zeichnungen gezeigt werden wird, so können sie mit dem Koks heruntergehen, der sich doch immer etwas setzt, und werden dann mehr Schaden als Nutzen stiften.

Die anerkanntermaßen bei Koksfüllung der Gay-Lussactürme auftretenden Übelstände haben schon vor längerer Zeit Veranlassung zur Anwendung anderer Materialien zur Aussetzung der Türme gegeben. Meist werden dazu kurze Cylinder aus säurefestem Steinzeug angewendet, die wir beim Gloverturm näher beschreiben werden. Auch wendet man Guttmannsche Kugeln oder Bettenhauser Kegel (S. 437) an. Hier sei nur noch auf die Steinzeugkörper von Kypke (D. P. Nr. 97 208), diejenigen der Friedrichsfelder Tonwarenfabrik (D. P. Nr. 89 025) und Fischers Jahresb. 1898, S. 327 verwiesen.

Die Chemische Fabrik Rhenania (Auskunft von 1902) fand, daß bei reiner Cylinderfüllung zu wenig Säurevorrat vorhanden ist, um Unregelmäßigkeiten auszugleichen, und kombiniert daher diese Füllung mit Koks, indem der Turm unten mit Cylindern, oben mit Koks (in nicht zu kleinen Stücken, um Verschlammung zu verhüten) ausgesetzt wird. Mit solchen Füllungen hat man oft viele Jahre ohne Erneuerung gearbeitet.

Ausgezeichnet bewährt hat sich für den vorliegenden Zweck das Prinzip der S. 422 ff. beschriebenen Plattentürme. Lüty (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 485) gibt Berichte von 11 verschiedenen Firmen, in Deutschland, Österreich, Rußland, England und Amerika, welche Plattentürme als Gay-Lussactürme anwenden und mit deren Leistungen sehr zufrieden sind. Niedenführ (Chem. Ztg. 1897, Nr. 20) gibt Berichte aus Fabriken, aus denen hervorgeht, daß der Zugverlust bei Plattentürmen nur etwa 1,5 mm, also viel geringer als bei Kokstürmen ist und daß, wenn man beide Türme kombiniert, man mit weniger Salpeter und größerem Säureausbringen arbeitet, als bei Anwendung von Koks-Gay-Lussacs allein, hauptsächlich infolge von Ausgleichung der Störungen im Betriebe.

Am meisten ist es zu empfehlen, einen Plattenturm mit einem gewöhnlichen Koksturme zu kombinieren, in der Art, daß die frische Schwefelsäure aus dem Gloverturme auf den Koksturm fließt, dort ein wenig Salpetergase aufnimmt und nun zur Speisung des Plattenturmes verwendet wird, in den die Kammergase zuerst einströmen und dabei den größten Teil der Salpetergase abgeben, so daß für den Koksturm nur ein kleiner Rest übrig bleibt. Die Erfahrung hat gezeigt (vergl. unten beim Gloverturme), daß ein verhältnismäßig ganz kleiner Plattenturm den größten Teil der Arbeit zu ver-

richten vermag, so daß für den Koksturm nur die Zurückhaltung der letzten Reste und die Ausgleichung der unvermeidlichen Ungleichheiten übrig bleibt. Man kann augenscheinlich sehr gut einen größeren Koksturm für mehrere Kammersysteme gemeinschaftlich anwenden, die jedes zunächst ihren eigenen Plattenturm haben, wie dies z. B. in analoger Weise, wenn auch nur mit Kokstürmen, in Griesheim geschieht (s. S. 531 ff.). Ohnehin wird ja jetzt in vielen Fabriken das Kammergas durch zwei Türme geleitet, um die Salpetergase vollkommener zurückzuhalten. Man wird in Bezug auf das Kammergas am besten so operieren, daß vor dem Plattenturme noch etwas Druck, hinter diesem, also vor dem Koksturme, schon Saugung stattfindet. Ein besonderer Vorzug des empfohlenen Systems ist es aber, daß man wegen der geringen Höhe eines Plattenturmes ihn ganz leicht so aufstellen kann, daß Nitrose aus dem hinter ihm kommenden Koksturme durch natürlichen Fall, also ohne Pumpen, auf den Plattenturm kommt. Endlich ist zu bedenken, daß die gegen den Koks, wegen dessen Wirkung auf Nitrose, zu machenden Einwürfe (S. 198 und 514) bei dem empfohlenen Systeme fortfallen, weil hier sicher die Gase in dem Plattenturme so vollständig abgekühlt und die Stickstoffverbindungen so weit herausgenommen worden sind, daß eine schädliche Wirkung der Koks kaum mehr merklich sein wird. Auch wird auf diesem Wege der dem Plattenturme sonst mit Recht vorgeworfene Nachteil vermieden, daß bei der geringen darin vorhandenen Säuremenge kein genügender Ausgleichungsbehälter für die unvermeidlichen Schwankungen im Zug und in der Menge der Salpetergase gegeben ist, und daß deshalb die Gase den Plattenturm leicht zu schnell durchstreichen werden.

Nach Niedenführ leistet ein Plattenturm von 5 bis 6 m Höhe soviel wie ein (viel weiterer) Koksturm von 9 bis 12 m Höhe und verursacht dabei nur $1/4$ bis $1/6$ des Zugwiderstandes des letzteren.

Wie eine durch die Firma P. Spence & Sons eingeleitete Umfrage beweist, worüber im Chem. Trade Journ. 27, 262 berichtet ist, ziehen die meisten englischen Fabrikanten noch immer eine Aussetzung der Gay-Lussactürme mit Koks allen übrigen Materialien vor, aber die von ihnen dafür angeführten Gründe sind kaum stichhaltig, und die obige Firma hat sich schließlich selbst für eine verbesserte Ziegel- (Steinzeug-) Aussetzung entschieden. Unfraglich haben so manche der mit Ziegeln oder Cylindern ausgesetzten Türme nicht genügende Dienste geleistet, weil die Aussetzung zu lose geschah und die Oberflächenberührung nicht so gut wie bei Koks war, aber eine lange anderweitige Erfahrung hat es sicher erwiesen, daß die Koks, gegen die sich vom chemischen Standpunkte so viel einwenden läßt, sehr gut durch passend gestaltete Steinzeugkörper, wie Lunge-Rohrmannsche Platten, Guttmannsche Kugeln u. dergl. ersetzen lassen, sowie daß die so ausgesetzten Türme viel kleiner (bis zu einem Zehntel und darunter) als Kokstürme gemacht werden können.

Ausräumen des Gay-Lussacturmes. Da dies bei Kokstürmen nicht selten vorgenommen werden muß und hierbei schon Unglücksfälle durch die darin zurückbleibenden Gase vorgekommen sind, so sind in Deutschland dafür amtliche Vorschriften veröffentlicht worden (Chem. Ind. 1893, S. 461),

Fig. 246.

Schnitt A—B

Fig. 247.

Schnitt C—D

deren Hauptpunkte folgende sind. Vor dem Beginn der Arbeit ist die Verbindung mit den Kammern u. s. w. vollständig zu unterbrechen, und bei offenbleibender Verbindung mit dem Schornstein der Turm mit Schwefelsäure, dann mit Wasser oder Dampf auszuwaschen, bis der Ablauf höchstens 3° B. zeigt. Während des Ausräumens muß stets Zug in dem Schornstein vorhanden sein; beim Ausleeren von unten ist der Turm von der Decke, beim Einsteigen von oben ist er von unten abzusaugen. Geht dies nicht an, so ist die Decke zu entfernen und unten ein großes Loch zu schlagen. Türme mit Koksfüllung sind seitlich von außen zu entleeren, bei hohen Türmen etagenweise. Das Füllmaterial ist sofort zu entfernen. Die Arbeiter sind mit Mundschwämmen, Respirationsapparaten, Gummihandschuhen u. s. w. zu versehen. Vor Ausbringen des am Boden angesammelten Schlammes ist dieser mit Wasser von außen durchzurühren, was man beim Auftreten von nitrosen Gasen wiederholen muß. Lungen- oder herzleidende Arbeiter dürfen bei den Räumungsarbeiten nicht beschäftigt werden.

Der englische amtliche Alkali-Report, No. 31, p. 90 berichtet von einem beim Wiederfüllen eines gut ausgewaschenen und entleerten Gay-Lussacturmes vorgekommenen tödlichen Unfalle, augenscheinlich verursacht durch die in dem alten Ziegelfutter zurückgebliebenen Salpetergase, und empfiehlt in allen Fällen, die Ventilation während des Aus- und Einräumens von oben nach unten vorzunehmen.

Weitere amtliche Vorschriften für das Ausräumen von Gay-Lussac- und Glovertürmen sind 1897 erlassen worden und in Chem. Ind. 1897, S. 865 abgedruckt.

Konstruktion eines Gay-Lussac-Koksturmes nach modernen Prinzipien.

In der 2. Auflage d. W. I, S. 470 bis 473 ist die Beschreibung und Zeichnung der vor vielen Jahren in Freiberg funktionierenden Kokstürme gegeben, die jetzt als veraltet durch die in Fig. 246 bis 250 wiedergegebenen neuen Konstruktionszeichnungen ersetzt werden soll, welche ich der Güte von Herrn H. H. Niedenführ verdanke.

Fig. 246 ist ein Längsschnitt, Fig. 247 ein anderer darauf senkrecht stehender Querschnitt, Fig. 248 ein Horizontalschnitt nach der Linie *EF*, Fig. 249 (a. f. S.) ein solcher nach der Linie *GH*, alles im Maßstab 1 : 100; Fig. 250 (a. S. 519) zeigt das Netzwerk unter dem Schiff des Turmes. Der Turm steht auf starken Ziegelpfeilern (oder eisernen Säulen) mit gewölbter Decke. Hierauf folgt ein Netzwerk *x* aus säurefesten Ziegeln, zur Kühlung des Holzbodens *z*, an dessen Außenseite die bleierne Kreisrinne *y* zur Abhaltung etwa überfließender Säure vom Fundament dient. Sechs hölzerne Pfosten *w w* bilden das Gerüst für den Bleimantel; sie sind unten und oben durch Querbalken *v v* verbunden, die zusammen sechseckige Rahmen bilden. Gußeiserne, an den Pfosten *w w* befestigte Konsolen stützen die bleiernen Seitenwände des Turmes in der Art, daß zwischen Holz und Blei ein Zwischenraum von 25 mm bleibt.

Fig. 248.

Schnitt E—F

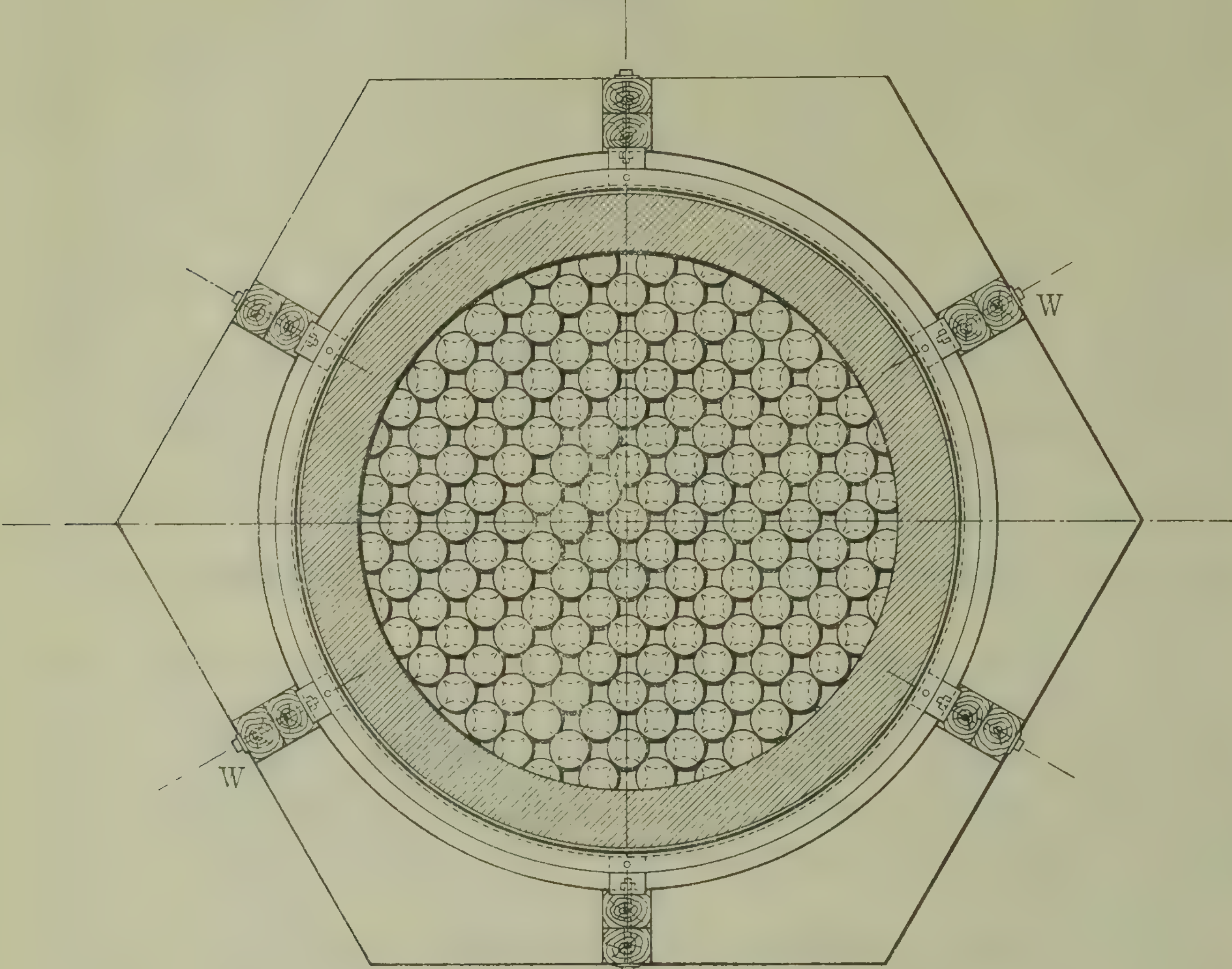


Fig. 249

Schnitt G—H

D

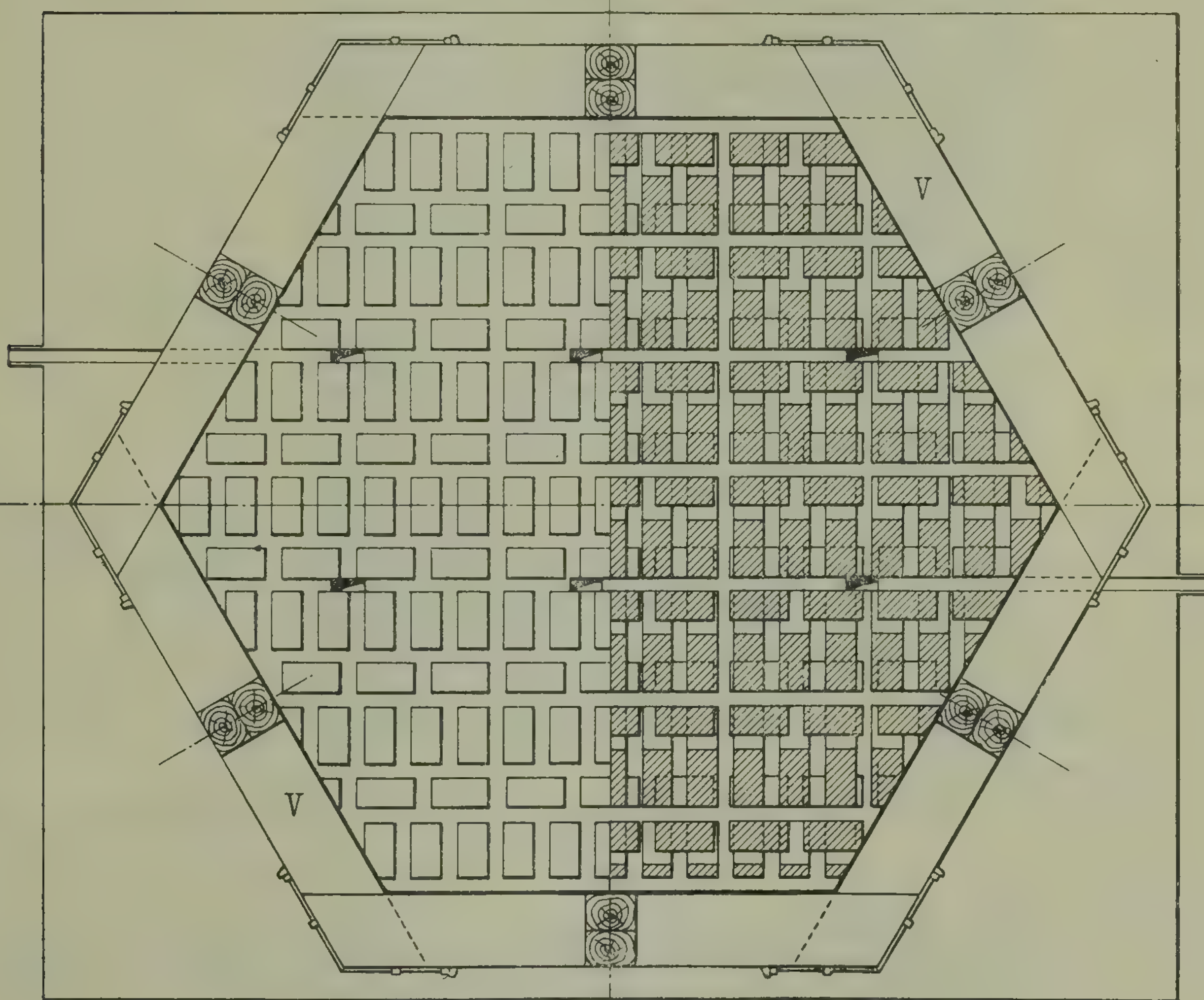
g
g
A
650
g
650
B
g

C

Der Boden des Turmes wird durch ein Schiff *u u* mit 15 cm hohen Seiten aus 6 mm dickem Blei gebildet. Die Seitenwände und Decke bestehen aus 3 mm dickem Blei. Der Turm ist inwendig bis zur Oberkante des Rostes mit einer 33 cm dicken Ziegelmauer gefüttert, darüber auf 2 m Höhe mit 23 cm dickem Mauerwerk, darüber auf 3,65 m Höhe mit 11 cm dickem Mauerwerk; der obere Teil besitzt kein Ziegelfutter. Das Ziegelfutter bleibt überall 25 mm vom Blei entfernt.

Der Bleiboden wird durch dünne säurefeste Platten geschützt. Auf diese kommen Pfeiler *a*, *b*, welche den Steinzeugrost *c d* tragen. Dieser besteht aus

Fig. 250.



je drei Stücken, welche durch die Falze der Pfeiler in der aus der Zeichnung sichtbaren Weise gehalten werden. Die Träger sind 125 mm breit, 0,4 m hoch und lassen 175 mm breite Spalten *e e* übrig. Diese werden durch die Ziegel *g g* überbrückt, welche die bis auf 2 m Höhe aus Cylindern gebildete Aussetzung tragen. Die Cylinder (über die man das auf S. 515 Gesagte vergleiche) sind, wie in Fig. 248 gezeigt, so eingesetzt, daß jeder derselben auf dem Kreuzungspunkte von vier anderen Cylindern steht. Hierauf folgt ein mit Blei überzogener eiserner Rost *h h* (40 × 100 mm), darauf 3,65 m

Koksfüllung, dann ein anderer Rost *i i* und wieder beinahe 3,65 m hoch Koksfüllung.

Die Decke wird aus einer niedrigen Bleischale von 5 mm dickem Blei und 50 mm Tiefe gebildet, mit einer Anzahl von Säureverschlüssen *k k*, die mit kleinen Bleikappen bedeckt sind und von den langen Röhren *l l* gespeist werden, die eine der zu speisenden Anzahl von Wasserverschlüssen gleiche Zahl von Ablaufschnauzen besitzen. Der ganze Turm ist 2,85 m im Durchmesser und 12,5 m hoch (Blei zu Blei); die Eintritts- und Austrittsöffnungen sind beide 0,65 m weit.

Falding gibt in Min. Ind. VII, p. 691 eine Zeichnung eines Gay-Lussacturmes, der nach ganz ähnlichen Prinzipien konstruiert ist.

Im Eintritts- und Austrittsrohre jedes Gay-Lussacturmes müssen zur Beobachtung der Farbe der Gase vor ihrem Eintritt in den Turm und nach ihrem Austritt aus demselben entweder Glasscheiben einander gegenüber eingesetzt werden, oder ein Teil von jedem der beiden Rohre muß aus einem Cylinder von Glas bestehen. Vor dem Eintritt in den Turm sollen die Gase rötlich gefärbt, nach dem Austritt aus demselben sollen sie farblos sein. Sehr gut läßt sich dies bemerken, wenn man diese „Laterne“ als einen 2 m langen Bleikasten herstellt, in dessen entgegengesetzte Enden Glasscheiben eingesetzt sind.

Andere Salpeter-Wiedergewinnungsapparate nach dem Gay-Lussacschen Prinzipe.

Anstatt des Gay-Lussacschen Koksturmes werden auch in manchen Fabriken, doch sehr selten in größeren, und überhaupt nur ausnahmsweise, Absorptionsapparate von der Art Woulffscher Flaschen gebraucht. Zwei verschiedene Einrichtungen derart, welche jetzt ganz veraltet sind, finden sich (nach Schwarzenberg) in der 1. Aufl. d. W. I, S. 377 bis 379 beschrieben und abgebildet.

Wichtiger als dies sind die Vorschläge, die Form eines Absorptionsturmes beizubehalten, aber diesen in billigerer, oder in rationellerer Weise als die gewöhnlichen großen Kokstürme zu konstruieren. In der 1. Aufl. d. W. I, S. 357 und 358, sind zwei solche Apparate, beide aus Tonröhren bestehend, gezeigt, aber es ist nutzlos, diese nochmals wiederzugeben, da der eine davon unvollständig wirkt und der andere überhaupt gar nicht in der Praxis versucht worden ist. Eine richtige Lösung dieser Aufgabe haben wir S. 515 kennen gelernt.

Eine sehr wichtige Ergänzung zu den Gay-Lussactürmen, besonders wenn diese nicht groß genug sind, war beabsichtigt durch einen von Benker erfundenen und von der Société Anonyme de Produits Chimiques de Javel patentierten Apparat (D. R. P. Nr. 30749). Er besteht aus einer kleinen Bleikammer, welche zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussacturme aufgestellt ist. Auf ihrem Boden ist ein mit ein wenig Koks bedeckter Rost zur Verteilung der Gase. An der Decke sind mehrere Platinzerstäuber von der in Fig. 224, S. 473 gezeigten Form angebracht, durch welche ein feiner Regen

von Schwefelsäure in der kleinen Kammer erzeugt werden sollte. Die Gase geben an diesen beim Durchstreichen der Kammer einen großen Teil ihrer salpetrigen Säure ab, so daß für den Gay-Lussacturm viel weniger Arbeit übrig bleibt. — Dieses Verfahren ist in mehreren Fabriken ausgeführt worden, aber nur mit mäßigem Erfolge. Vermutlich fallen die Säuretröpfchen doch zu schnell nieder, als daß die Salpetergase mit ihnen in genügende Berührung kämen.

Wir erwähnen noch den Apparat von Hoffmann und Carlisle (E. Pat. Nr. 48283) zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeit. Er (Fig. 251 und 252) besteht aus einer Kolonne oder einem Turm, der mit

Fig. 251.

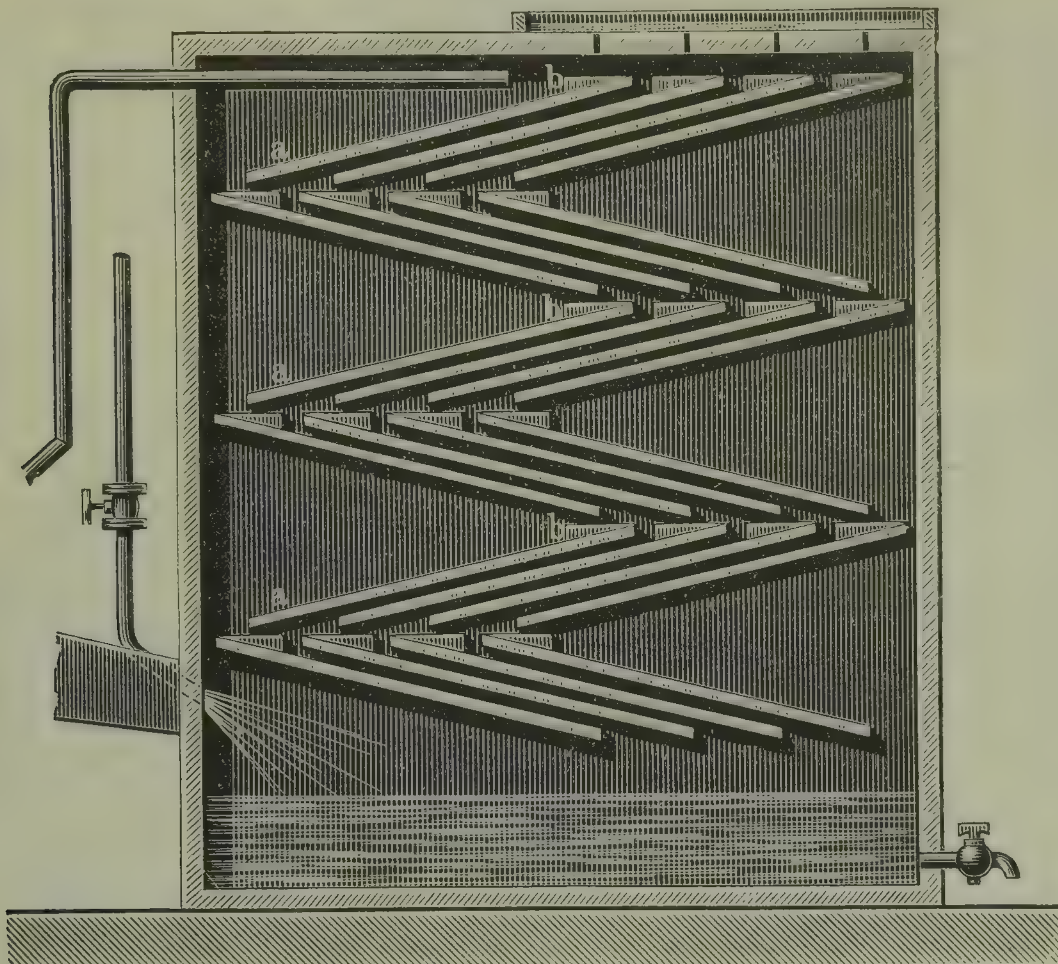
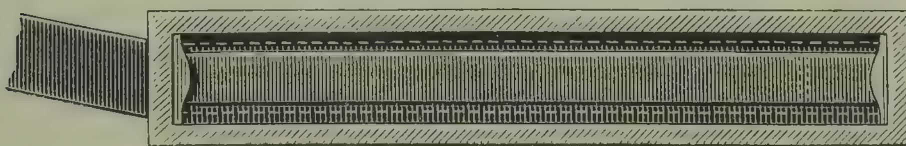


Fig. 252.



Gruppen von Rinnen *a a* gefüllt ist, welche in entgegengesetzten Richtungen geneigt und mit Überlaufgefäßen *b b* verbunden sind. Dieser Apparat soll Schwefelsäure aus zugleich mit Salpetersäure „verdampfendem" Schwefel machen, welche beide durch einen Injektor in den Apparat eingepreßt werden, während die verbrauchten Gase durch einen anderen Injektor in die Schwefelkammer zurückgepreßt werden. Es ist nicht angegeben, aus was für einem Material der Apparat gemacht werden soll, und der merkwürdige, zuletzt erwähnte Vorschlag zur Schwefelsäurefabrikation wird zur Beurteilung seines technischen Wertes genügen.

Obigem ähnlich ist der Apparat von Izidore & Viscons (D. R. P.

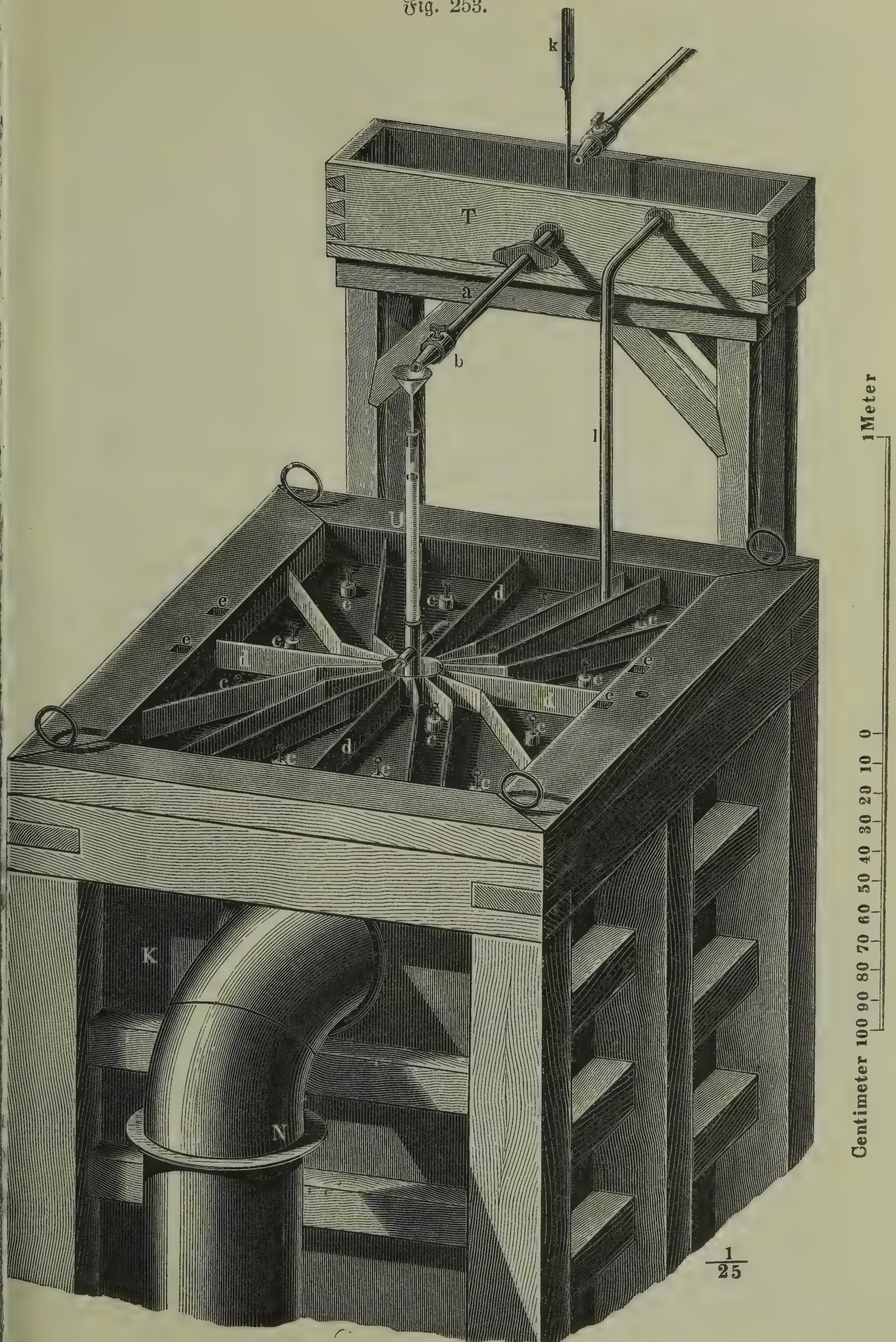
Nr. 106 022), bestehend aus geneigten Rinnen, die an der Innenseite einer Kammer angebracht sind, und durch welche Schwefelsäure behufs Absorption der nitrosen Dämpfe geleitet wird.

Verteilung der Säure.

Der Zufluß von Schwefelsäure, welche den Gasen ihre Stickstoffoxyde entziehen soll, muß sich genau regulieren lassen, und die Säure von Anbeginn gleichmäßig auf die Koks verteilt werden; anderenfalls könnte der Verbrauch von Schwefelsäure leicht zu groß werden und die Gase könnten trotzdem durch den Turm ziehen, ohne ihre salpetrige Säure vollständig abzugeben. Es ist deshalb auf eine zweckmäßige Konstruktion des zur Verteilung der Schwefelsäure dienenden Apparates besondere Sorgfalt zu verwenden. Früher wendete man hierzu eine Anzahl von kleinen Hähnen an, die sich aber nicht leicht für sehr langsame Speisung ohne Gefahr einer Verstopfung regulieren lassen; auch wurden „Schaukeltröge" u. dergl. angewendet.

Weit besser ist die in Fig. 254 bis 256 gezeigte Einrichtung, die wir unten näher beschreiben werden. Zunächst aber beschreiben wir das Segnersche Verteilungsrad, das zuerst von J. Stroof in der Fabrik zu Aussig in Böhmen eingeführt wurde und die sich als sehr zweckmäßig bewährt hat. Sie ist besonders deshalb zu empfehlen, weil der Zufluß der Schwefelsäure bei derselben mit einem einzigen Hahn reguliert wird, der sich leicht so genau stellen läßt, daß die normale Menge jener Säure nicht wegen mechanischer Ursachen überschritten wird, was bei der Verteilung auf 16 Hähne unvermeidlich ist. Fig. 253 gibt ein Bild dieses Apparates im Maßstabe von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe. In der Decke des Turmes sind in gleichen Entfernungen voneinander 16 Löcher *c* angebracht, durch welche die Schwefelsäure auf die im Turme befindlichen Koks herabtropft. Jedes dieser Löcher ist mit einem kleinen Röhrchen von etwa 3 cm Höhe eingefaßt, und mit einer Bleikapsel bedeckt, die das Röhrchen umgibt, und unten am Rande Ausschnitte von etwa 2 cm Höhe hat, durch welche die Säure ungehindert passieren kann. Sobald die Decke des Turmes bis zur Höhe jener Röhrchen mit Säure übergossen ist, fließt letztere über den Rand der Röhrchen in das Innere des Turmes; Gase können aber nicht durch die Löcher entweichen, weil diese von der Säure gesperrt sind. Zur Verteilung der Schwefelsäure dient ein kleines Segnersches Rad *U*, welches aus dem Behälter *T* durch das Rohr *a* und den Hahn *b*, mit dem man den Zufluß reguliert, gespeist wird. Der untere Teil des Rädchens mit den beiden Armen ist aus Blei hergestellt. In demselben ist oben die Säule, welche aus einer starken Glasröhre besteht, und unten eine andere kurze Glasröhre eingesetzt, welche zu einer Spitze ausgezogen ist, auf der das Rädchen in einer Pfanne von Glas oder Blei läuft. Auch in einen der Arme ist ein Glasröhrchen eingesetzt, an welchem sich die Ausflußöffnung befindet. Die Führung ist durch zwei parallel liegende Bleistäbchen oder mit Blei überzogene Holzleisten hergestellt, welche auf Lagern ruhen, die in den Zapfenlöchern *e* des Deckenrahmens befestigt werden, und auf welche man vier Glasröhrchen dicht an die senkrecht stehende Säule des Rädchens

Fig. 253.


k
T
a
b
l
U
d
e
c
i
K
N
1 Meter
Centimeter 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
1/25

dergestalt anlegt, daß sie ein Quadrat bilden, in welchem die Säule umläuft. Sobald diese mit Säure gefüllt wird, dreht sich das Rädchen regelmäßig um seine Achse, indem die Flüssigkeit aus dem offenen Arme gleichförmig ausfließt. Von der Menge der einfließenden Säure hängt die Höhe, bis zu welcher sich die Säule des Rädchens füllt, und die Geschwindigkeit seiner Drehung ab. Die Achse des Rädchens steht gerade im Mittelpunkte der Decke des Turmes, auf welcher um erstere herum ein hohler Cylinder aus Blei von etwa 0,1 m Höhe angelötet ist, der den Zutritt der Säure, welche außerhalb desselben auf die Decke gegossen wird, verhindert. Von dem Cylinder laufen in gleichen Abständen voneinander 16 bleierne Radien *d* aus, welche an die Decke des Turmes angelötet sind. Diese setzen sich in geraden Linien bis an die Peripherie eines gedachten Kreises fort, über welche hinaus das Rädchen die Säure nicht ausgießen kann, und ändern von dort an ihre Richtung dergestalt, daß zwischen je zwei derselben eines der genannten 16 Löcher zu liegen kommt. Auf diese Weise wird also der Raum auf der Decke des Turmes in 16 Fächer geteilt, von denen jedes eine zum Säureabfluß dienende Öffnung enthält, und die sämtlich vom Rädchen mit gleichviel Säure gespeist werden.

Der Speisungsapparat für Säure wird in England gewöhnlich ganz von Blei angefertigt (siehe unten beim Gloverturm), ist aber von Glas, wie hier abgebildet, entschieden leichter beweglich. Man sehe auch später beim Gloverturm die detaillierten Zeichnungen von Verteilungsapparaten für Säure. Da es doch immerhin öfters vorkommt, daß das Reaktionsrad stehen bleibt, namentlich bei schwachem Säurezufluß, so ist die Einrichtung von Seybel in Liesing sehr empfehlenswert, wonach die Vorrichtung bei jedem Umgange an eine Glocke anschlägt, die man von unten hören kann.

Vollständig vermieden ist wohl das Stehenbleiben von Reaktionsrädern bei der in Griesheim angewendeten Konstruktion, wo das untere Ende des (vollständig aus Glas gefertigten) Drehkörpers in eine Kugel ausgeht, die mit dem Oberteile zusammen auf Schwefelsäure schwimmt, so daß also die Reibung an jener Stelle ganz aufgehoben ist, und auch bei etwaigem Schiefgehen in der Führung keine Störung eintritt. Dieser Apparat wird weiter unten, bei Besprechung der „zentralen Regulierung" in derselben Fabrik, abgebildet werden.

In England hat man fast durchgängig die beweglichen Säureverteiler (Reaktionsräder) ganz aufgegeben und ist zu einem anderen Systeme, dem Überlaufsystem, übergegangen, welches denselben Dienst leistet, ohne irgend welchen Störungen ausgesetzt zu sein. Ich habe dieses System in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 603 wie folgt beschrieben.

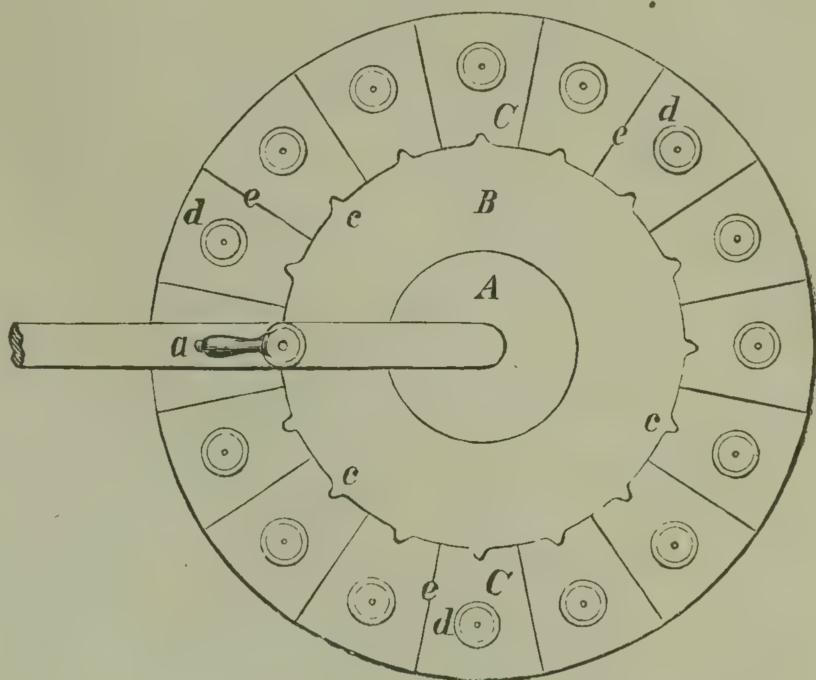
Die beweglichen Speisevorrichtungen sind durch eine Überlaufvorrichtung ersetzt worden, welche in äußerst mannigfacher Form, aber immer nach demselben Prinzip konstruiert ist. Wir wollen sie hier in einer der besten uns vorgekommenen Formen zeigen, bemerken aber, daß man die Vorrichtung, statt als kreisförmigen Trog, auch in elliptischer oder oblonger Form, oder als Rinnen und dergleichen ausführen kann, ohne ihre Wirkung zu verändern.

In allen Fällen finden wir ein erstes (fast immer cylindrisches) Gefäß, in welches die Säure, das Wasser u. dergl. einläuft, um am Boden in ein

zweites Gefäß überzutreten, das mit einer Anzahl von Überläufern versehen ist, und stets übervoll gehalten wird.

Jeder Überlauf kommuniziert mit einem besonderen Rohre, sei es durch eine kleine offene Rinne, sei es durch eine Abteilung in einem dritten Gefäße, mit entsprechendem Wasserverschlusse. Es ist also nur nötig, darauf zu halten, daß alle Überläufe gleichmäßig funktionieren, und da sie alle äußerlich sichtbar sind, so ist diese Bedingung leicht herzustellen; eine etwaige Störung wird sofort bemerkt und ist leicht wieder zu beseitigen.

Fig. 254.



Man kann dies z. B. schon in der Art ausführen, daß man die Flüssigkeit in eine oder mehrere Bleirinnen laufen läßt, welche an den Seiten mit soviel Einschnitten versehen sind, als Verteilungsröhren angewendet werden sollen. Durch mehr oder weniger tiefes Einschneiden reguliert

Fig. 255.

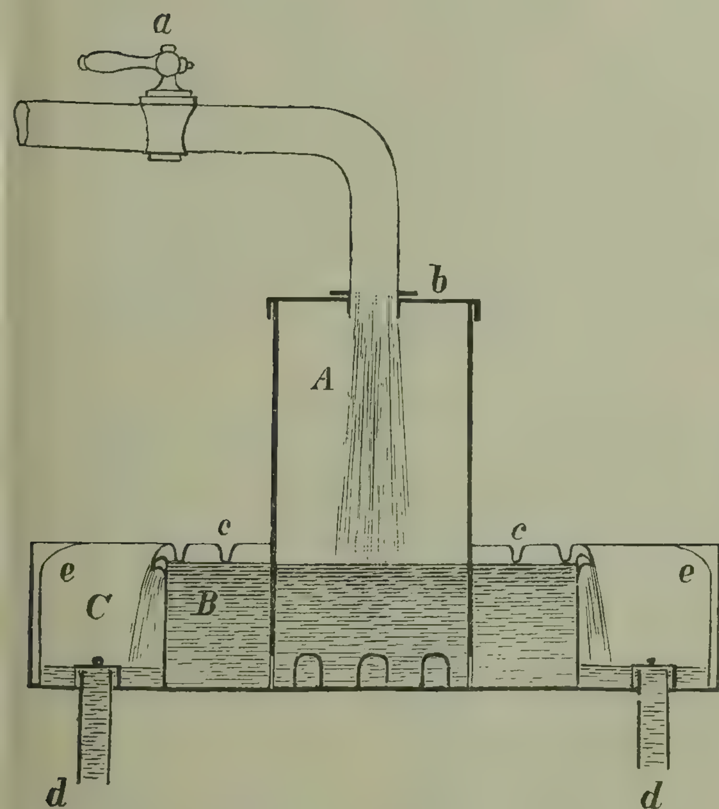
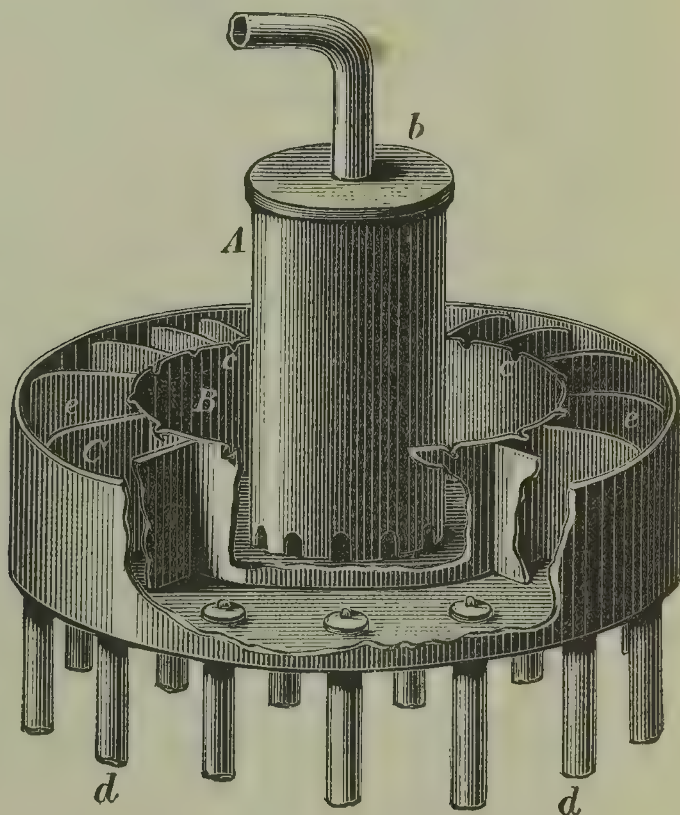


Fig. 256.



man die Überläufe so, daß sie möglichst gleichmäßige Strahlen liefern. Für viele Fälle vorzuziehen ist die Vorrichtung, welche in Fig. 254 bis 255 dargestellt ist, wovon Fig. 254 einen Grundriß, Fig. 255 einen Querschnitt, Fig. 256 eine perspektivische Ansicht mit teilweise weggeschnittenen Wänden

zeigt. Aus dem Hahne *a* läuft die Flüssigkeit in das Mittelgefäß *A*; der Deckel *b* ist nicht unter allen Umständen nötig, aber oft erwünscht und jedenfalls lose anzubringen, so daß das Innere von *A* leicht zugänglich bleibt. Natürlich kann man statt eines Hahnes *a* auch deren zwei anbringen, z. B. bei dem Gloverturme, wo man gleichzeitig mit Nitrose und mit Kammersäure speist. Unten ist *A* ausgeschnitten, so daß freie Kommunikation mit dem weiteren, aber viel niedrigeren Troge *B* stattfindet. Dieser ist ringsum mit Schnauzen *c* versehen, welche ziemlich dicht nebeneinander stehen können. Wir zeigen hier deren 16 Stück, es können aber natürlich ganz beliebig viele vorhanden sein. Sobald *B* einmal angefüllt ist, müssen alle Schnauzen gleichmäßig laufen, was durch gute Nivellierung des Apparates in erster Linie und durch Nacharbeiten der Schnauzen in zweiter Linie ein für allemal bewirkt wird. Das Gefäß *B* ist konzentrisch von dem weiteren Troge *C* umgeben, welcher in ebensoviele wasserdicht abgeschlossene Kammern zerfällt, als Schnauzen *c* vorhanden sind. Jede Kammer hat im Boden ein mit hydraulischem Verschlusse abgedichtetes Rohr *d*, das in die Decke des Koksturmes, Plattenturmes u. dergl. führt. Im vorliegenden Falle ist der hydraulische Verschluß dadurch erreicht, daß die Rohre *d* etwas nach oben hervorragen und mit einer unten nicht dicht schließenden Kappe bedeckt sind; selbstverständlich kann man den Verschluß auch anders machen, oder kann ganz offene Röhren anwenden und den Abschluß an oder gerade unterhalb der Turmdecke anbringen. Die Scheidewände *e* zwischen den einzelnen Kammern werden am besten, wie hier gezeigt, derart ausgeschnitten, daß bei Verstopfung eines der Verteilungsrohre *d*, wodurch natürlich die entsprechende Kammer sich bald füllen muß, deren Inhalt nicht nach außen, sondern in die beiden daneben befindlichen Kammern überläuft. Die ganze Vorrichtung wird in chemischen Fabriken wohl meist aus Blei gemacht werden, und ist auch dann am leichtesten zu regulieren, da man in diesem Falle die Schnauzen *c* am leichtesten nacharbeiten kann; selbstverständlich ist aber auch die Konstruktion aus Eisen, Steinzeug und dergl. nicht ausgeschlossen. Wer sie einmal gebraucht hat, wird sicher nicht mehr zu dem Reaktionsrade zurückkehren.

Briegleb (D. Pat. Nr. 10386) braucht als Verteilungsapparat einen Hartbleikegel, auf dessen Spitze ein Strahl Säure geleitet wird. Der obere Teil des Kegelmantels ist glatt, aber der untere Teil geriffelt, so daß die Säure in eine Anzahl von Strahlen zerteilt wird, welche in einem ringförmigen, die Basis des Kegels umgebenden Gefäße aufgefangen und gesondert durch Röhren abgeleitet werden. Ein solcher Apparat kann gewiß richtig funktionierend gemacht werden, wird aber jedenfalls viel schwieriger immer in Ordnung erhalten werden, als der eben beschriebene Überlaufapparat.

Brock und Saye (Engl. Pat. Nr. 11492, 1885) beschreiben einen ziemlich komplizierten Verteilungsapparat mit mechanisch rotierender Trommel.

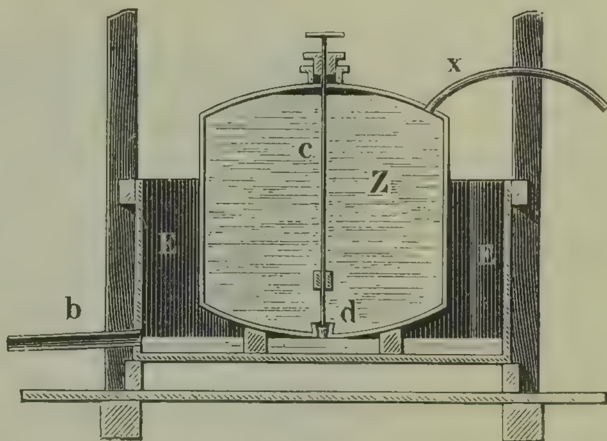
Bei Türmen von sehr großem Querschnitt, wo die Zahl der vom Verteiler herkommenden Röhren eine unbequeme Höhe erreicht, kann man viel dadurch ersparen, daß man für je vier Löcher in der Turmdecke immer nur ein Rohr anlegt, das in ein kleines Becken mündet, welches auf dem Schnittpunkt

der die vier Löcher verbindenden Linien steht. Jedes solches Becken entleert dann seinen Inhalt gleichzeitig in alle vier Löcher. Natürlich muß man hierbei dieselbe Sorge tragen, wie es bei Beschreibung von Fig. 254 bis 256 dafür angegeben ist, daß wirklich alle vier Löcher gleichmäßig versorgt werden.

Selbstverständlich arbeitet jeder Turmapparat, sei es nun ein Gay-Lussacturm, ein Gloverturm, ein Salzsäure-Kondensationsturm oder sonst ein ähnlicher Apparat, um so wirksamer, je gleichförmiger die Flüssigkeit über seinen Querschnitt verteilt ist. Ebenso ist es selbstverständlich, daß Türme von großem Horizontalquerschnitt mehr Zuflußöffnungen als engere Türme brauchen. Man kann die allgemeine Regel aufstellen, daß auf 1 qm Oberfläche der Turmdecke nicht unter zehn Verteilungsröhren kommen sollen; aber dies ist nur das Minimum, welches in vielen Fabriken, und zwar jedenfalls zum Vorteil der Arbeit, überschritten wird.

Der regelmäßige Zufluß von Säure in den Gay-Lussacturm ist von größter Wichtigkeit für seine vorteilhafte Arbeit. Der ganze Bleikammerprozeß ist darauf angelegt, einen so kontinuierlichen und stetigen Gang wie möglich zu nehmen, und das große Volumen der Bleikammern dient dabei noch als ein Regulator, ähnlich dem der Gebläsemaschinen, so daß die Gase beim Austritte aus den Kammern mit möglichst gleichartiger Geschwindigkeit und Zusammensetzung ausströmen oder wenigstens ausströmen sollen. Es soll also in gleichen Zeiträumen die gleiche Menge von Salpetergasen austreten, und diese soll im Absorptionsturme immer wieder die gleiche Menge Schwefelsäure vorfinden, damit weder Salpetergas entweicht, noch zu schwache Nitrose entsteht. Wenn aber die Säure bei gleich bleibender Hahnöffnung aus einem Behälter ausfließt, so wird dies anfangs, bei vollem Behälter, soviel schneller geschehen als später, wenn der letztere fast leer ist, und es würde also der Turm in sehr ungleicher Weise gespeist werden. Die Ausflußgeschwindigkeiten einer Flüssigkeit nehmen im Verhältnis zur Quadratwurzel aus den Druckhöhen ab; das heißt, wenn der Behälter 1 m hoch gefüllt ist, so wird die Säure doppelt so schnell fließen, als wenn sie nur $^1/_4$ m hoch steht — beides Fälle, welche in der Praxis leicht vorkommen.

Fig. 257.



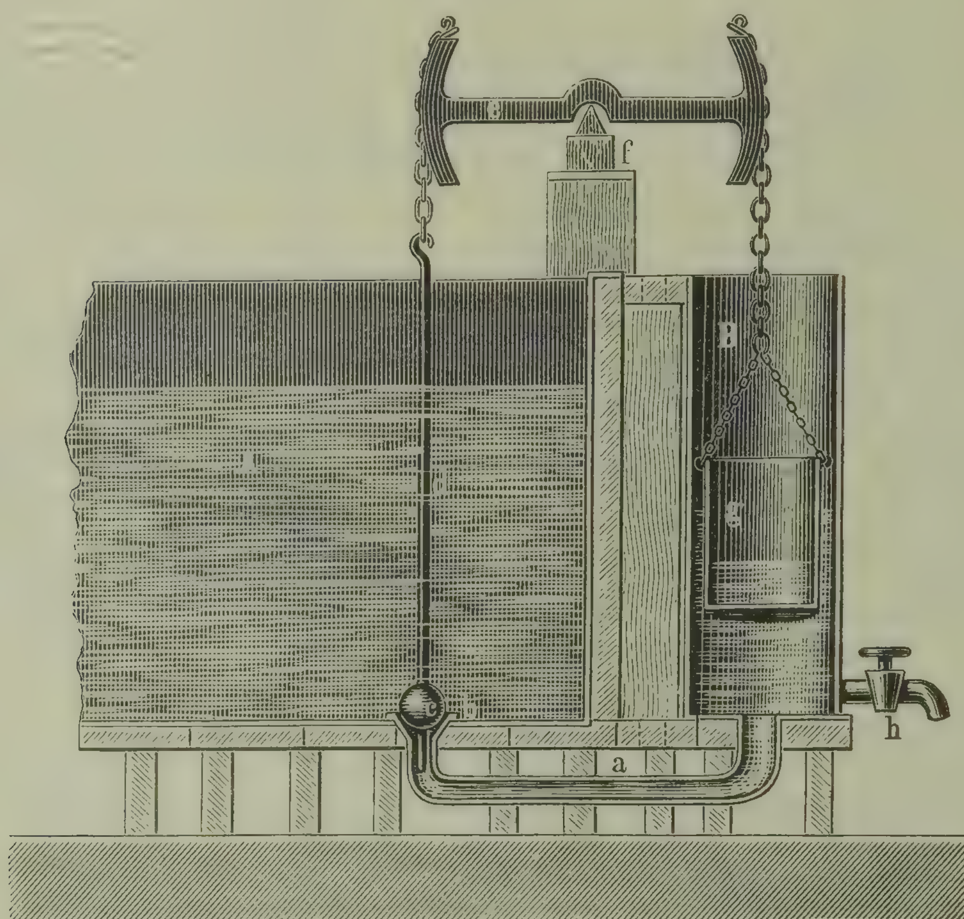
Um nun einen ganz regelmäßigen Zufluß der Absorptionssäure in den Turm zu bewirken, sind verschiedene Vorrichtungen angewendet worden. Dahin gehört z. B. das Mariottesche Gefäß, Fig. 257 (nach Knapps Chem. Technologie). Es ist das nämliche, wie bei den Öllampen mit Sturzgefäß. Der Behälter *Z* ist mit der Mündung nach unten in einem offenen Bleiuntersatz *E* so aufgestellt, daß diese Mündung in die daselbst befindliche Schwefelsäure eintaucht. Es kann daher vorerst aus *Z* nichts ausfließen. Sowie aber die Säure aus *E* durch das Rohr *b* auf den Koksturm abläuft, sinkt der

Spiegel *E*, die Mündung von *Z* wird frei, es treten einige Luftblasen ein und Säure fließt so lange aus, bis der anfängliche Stand und die Sperrung der Mündung von *Z* wieder eingetreten ist. Das Ventil *d* mit der durch die Stopfbüchse gehenden Ventilstange *c* dient zum Schließen der Öffnung von *Z*, während dieser Behälter durch das Rohr *x* gefüllt wird.

Eine einfachere Form dieses Apparates war früher in englischen Fabriken als „Vakuumretorte“ in Anwendung und ist in der 2. Aufl. d. W. I, S. 480 f. beschrieben. Diese ist wegen zu großer Schwierigkeit, sie im Gange zu halten, wohl nirgends mehr im Gebrauche.

Besser erfüllt den Zweck der Balancierapparat (Fig. 258), *A* ist der große Säurebehälter auf der Höhe des Koksturmes, ein mit Blei aus-

Fig. 258.



gekleideter Holzkasten, welcher nur von Zeit zu Zeit gefüllt wird. Daneben steht ein ebenso hoher, 30 cm weiter Cylinder von Blei, *B*; beide kommunizieren ganz unten durch das Bleirohr *a*. Nach dem Behälter *A* zu läuft *a* in einen Hartbleiventilsitz *b* aus, welcher konisch ausgebohrt ist. Darin spielt ein kugelförmiges Ventil *c*, ebenfalls von Hartblei, was sich nach unten in eine kleine Führungsstange, nach oben in eine überbleite Eisenstange *d* fortsetzt, die aus *A* herausragt. Sie ist durch eine kurze Kette an einem Arm des eisernen Balanciers *e* aufgehängt. Dieser letztere schwingt mit seinem Zentrum auf einer stählernen Schneide *f* und trägt an seinem anderen, gerade über *B* befindlichen Arme ebenfalls eine Kette, an der ein Bleieimer *g* in den Cylinder *B* hineinhängt. Der Eimer *g* wird so weit mit Säure gefüllt, daß er bis zu einer gewissen Tiefe in die in *B* befindliche Säure einsinkt, und da man durch Zufügen oder Wegnehmen von Säure aus *g* diese Tiefe, und damit den Stand

der Säure in B selbst noch nachträglich beliebig regulieren kann, so verdient der Eimer als Schwimmer den Vorzug vor dem von Schwarzenberg abgebildeten geschlossenen Bleischwimmer. Der Eimer g wird nun so belastet und seine Kette so lang gemacht, daß bei einem bestimmten Stande der Säure in B das Ventil c die Öffnung b verschließen muß. Das Ventil c mit der Stange d und seiner Kette ist nämlich fast ebenso schwer, als der Schwimmer g mit seiner Kette, und verschließt so lange die Öffnung b, als ein Teil des Gewichtes von g noch durch den Auftrieb der Säure in B entlastet wird. Wenn aber der Hahn h zu laufen anfängt und der Schwimmer sinkt, so wird vermittelst des Balanciers e die Stange d gehoben und die Kugel c läßt die Öffnung b frei; es fließt wieder Säure durch a nach B hinüber, hebt den Schwimmer g, c sinkt in seine Stellung zurück und verschließt b wieder. So wird in kleinen Oscillationen von e immer ganz dieselbe Menge von Säure in derselben Zeiteinheit aus B ausfließen, da dies nur von dem Gewichte von g und der Länge seiner Kette abhängt, dagegen unabhängig von der Höhe des Säurestandes in A ist. Die Enden des Balanciers e sind als Bogensegmente gestaltet, um ihre kreisförmige Bewegung mittels der Ketten in eine geradlinige für die Stange d und den Eimer g zu übertragen.

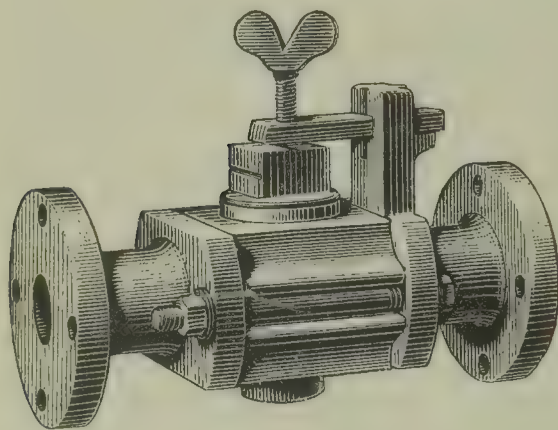
So wie der Apparat früher in den Büchern abgebildet worden und auch in vielen Fabriken ausgeführt worden ist, arbeitet er nicht gut, und ist sogar an vielen Orten, wo er bestand, wieder abgeschafft worden. Erstens findet man den Balancier immer mit einem hohlen Zentrum auf einem Stift schwingend abgebildet; dabei ist aber die Reibung so groß, und wird durch Rosten des Eisens bald so viel größer, daß er nicht mehr oscillieren will und stecken bleibt. Dies kann nicht geschehen, wenn man eine obiger Zeichnung gleiche oder entsprechende Stahlschneide anbringt, ähnlich wie bei feinen Wagen; wenn sie vernickelt ist, hält sie sich eher rostfrei. Vor allem aber darf das Ventil c in diesem Falle nicht ein abgestutzter Kegel sein, wie er in den Büchern abgebildet ist. Die Führung durch die Bogenarme des Balanciers ist doch nicht so absolut lotrecht, daß sich ein Ventilkonus nicht in seinem Sitz beim Auf- oder Niedergange durch Schiefstellung festklemmen könnte, und dann arbeitet eben der Apparat wieder nicht. Wenn dagegen das Ventil kugelförmig ist, so schadet ein schiefes Auffallen desselben überhaupt gar nichts, da es doch immer schließt, und von Festklemmen ist gar nicht die Rede. Während diejenigen Fabrikanten, welche die eben erwähnte unvollkommene Einrichtung eines Ventilkonus hatten, durch das fortwährende Versagen desselben meist zu ihrer Beseitigung veranlaßt worden sind, arbeitet die oben beschriebene eines Kugelventils mit größter Leichtigkeit und Regelmäßigkeit, und kann sehr empfohlen werden. Zur Zeit haben manche der größten Fabriken auf eine automatische Regulierung dieser Art, nur aus Unkenntnis der richtigen Konstruktion, ganz verzichtet, und überlassen es den Arbeitern, den Ablaßhahn des Säurebehälters je nach dessen Füllung zu stellen — ein sehr rohes Verfahren, zu dessen Beibehaltung nach Obengesagtem gar kein Grund vorliegt.

(Es ist schon öfters von „überbleiten" Eisenstangen die Rede gewesen, und soll hier ein für allemal gesagt werden, daß man dazu am besten die

Eisenstange in ein genau passendes, gezogenes, gepreßtes Bleirohr steckt und beide Enden zulötet.)

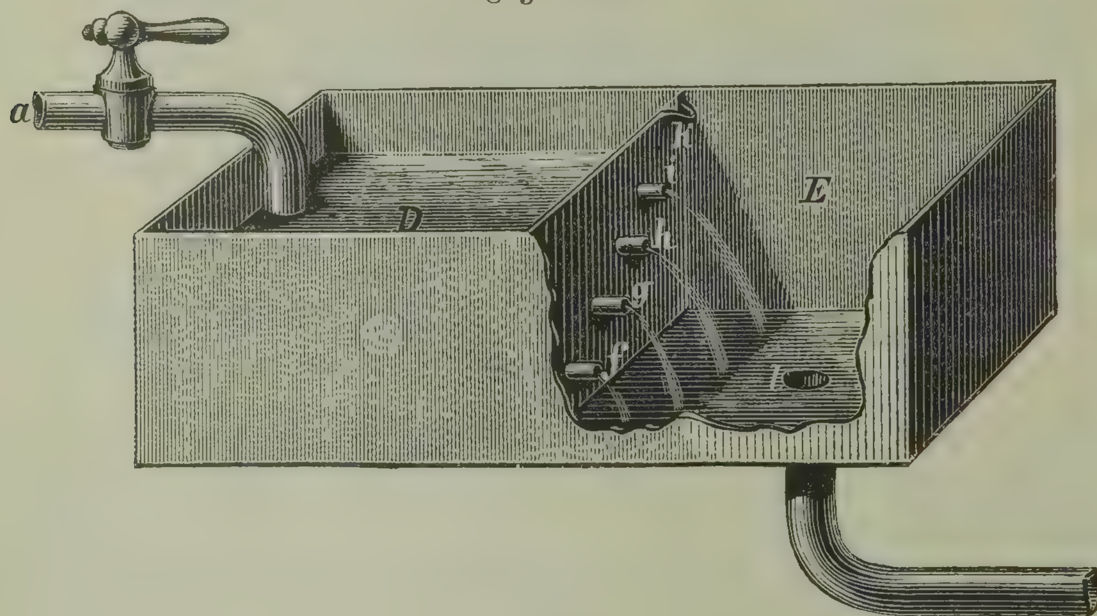
Bei dieser Gelegenheit sei auf die im Jahre 1892 von Ernst March Söhne in Charlottenburg eingeführten Säurehähne hingewiesen, die eine von der gewöhnlichen ganz abweichende Konstruktion haben. Der mittlere Teil besteht aus Steinzeug und ist mit den beiden metallenen (Hartblei-) Ansätzen durch Schraubbolzen verbunden. Die Hahnlilie wird durch eine oben wirkende Schraube von Metall fest in den Sitz eingepreßt, so daß ein Lecken verhütet wird, während man doch bei Festklemmen des Hahnes durch Lockern der oberen Schraube nachhelfen kann. Diese Hähne, welche in Fig. 259 abgebildet sind, sollen die Vorzüge der Metall- und Tonhähne vereinigen.

Fig. 259.



In England benutzen verschiedene große Fabriken den in Fig. 260 gezeigten Apparat zur Kontrolle darüber, mit welcher Menge von Flüssigkeit die Türme gespeist werden. Die Vorrichtung wird zwischen den Hahn *a* (Fig. 255, S. 525) und das Mittelgefäß *A* eingeschaltet. Die Flüssigkeit läuft aus *a* in einen durch eine Zwischenwand geteilten Bleikasten. Die Abteilung *D* steht mit *E* durch vier in verschiedenen Höhen angebrachte Röhren *f g h i* und die Überlaufschnauze *k* in Verbindung; vom Boden von *E* geht das weite Ablaufrohr *l* aus. Je nachdem der Hahn *a* mehr oder weniger weit geöffnet ist, wird der Kasten *D* sich mehr oder weniger füllen und die Flüssigkeit bei stärkster Speisung aus allen Röhren und der Schnauze *k*, bei schwächerer aus immer weniger der Röhren nach *E* überlaufen. Wenn man also den Arbeiter z. B. instruiert, er solle mit drei Röhren arbeiten, so wird nur *f*, *g* und *h* laufen dürfen und eine fast konstante Druckhöhe bis *h* gewahrt bleiben u. s. f. Selbstverständlich ist dies weit genauer als die Stellung des Hahnes *a* nach bloßem Gefühl und funktioniert auch unabhängig von dem Flüssigkeitsstande in dem

Fig. 260.



großen Behälter, der durch *a* entleert wird. Diese Vorrichtung wird als sehr praktisch gelobt.

Der Berieselungsapparat von **Wild**, genannt „Semper idem" (hergestellt von den Vereinigten Tonwarenwerken in Charlottenburg) beruht auf dem Prinzipe, eine immer gleich bleibende Ausflußgeschwindigkeit dadurch herzustellen, daß der Ausfluß mittels eines in der Flüssigkeit selbst **schwimmenden** Hebers geschieht. Hierbei bleibt also zwischen beiden Schenkeln des Hebers immer derselbe Niveauunterschied. Der am äußeren Schenkel des Hebers angebrachte Hahn besitzt einen Zeiger, der auf einem Gradbogen spielt, so daß man den Hahn immer auf die gleiche Ablaufmenge einstellen kann. Der erste Eintritt der Flüssigkeit wird durch ein Kugelventil roh geregelt. Alles dies wird durch die Fig. 261 und 262 klarer werden.

Fig. 261.

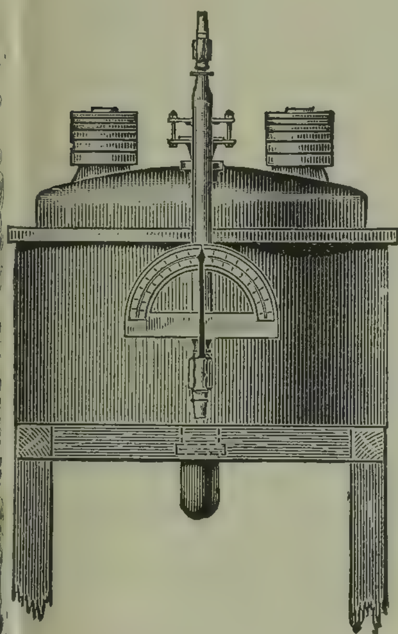
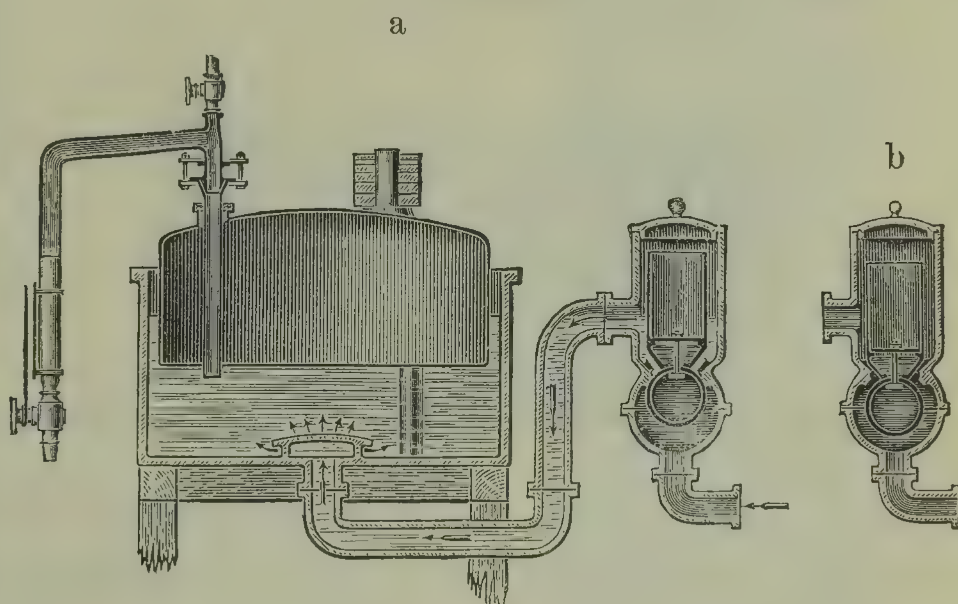


Fig. 262.

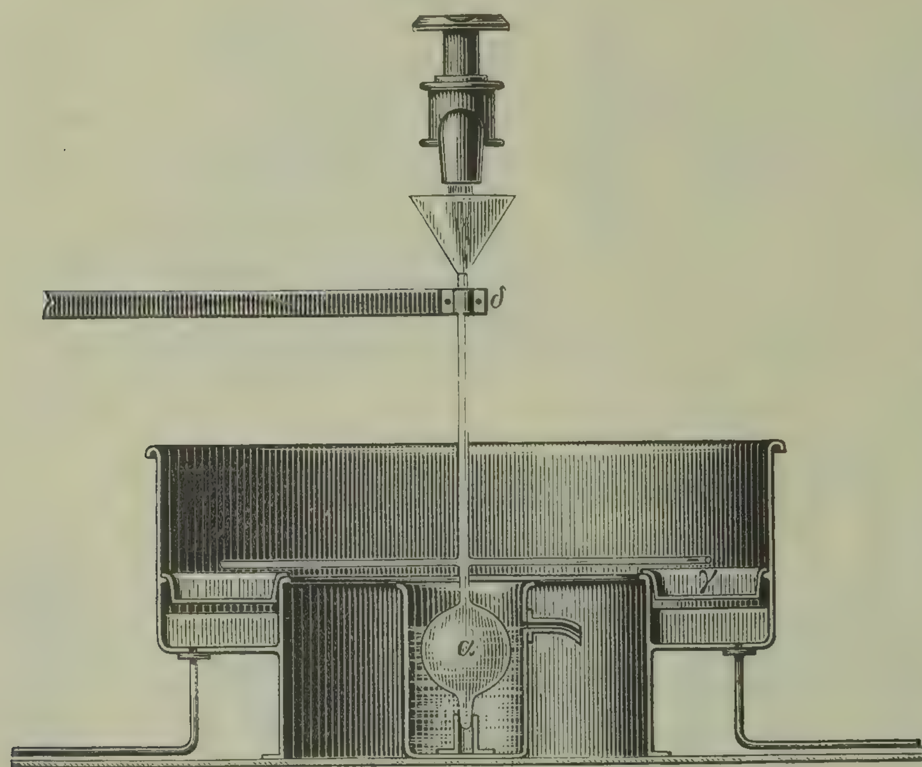


Wo die weiter unten zu beschreibenden **Pulsometer** eingeführt sind, wird wohl ein solches für jede der verschiedenen Säurearten (Nitrose, Gloversäure, Kammersäure) vorhanden sein. Alsdann kann man eine besondere Reguliervorrichtung für den Ausflußdruck ganz entbehren, wenn man den Lufthahn des Pulsometers so einstellt, daß dieser Apparat Tag und Nacht fortgehen kann, ohne zu viel Säure aufzupumpen. Die Reservoire oben auf den Türmen werden dann ein- für allemal auf passende Höhe gefüllt und der Säurestand bleibt dann mit unwesentlichen Schwankungen immer derselbe.

Sehr vollkommen ist die **ganz zentralisierte Art der Säureverteilung in der Fabrik Griesheim**. Die 60 grädige Säure wird dort zunächst zur Speisung eines großen Nachturmes von 9 × 3 m Grundfläche und 9 m Höhe verwendet, in dem sie in 480 Strahlen zerteilt wird (S. 524). Diese Strahlen münden in kleine S-förmige, an der Turmdecke angegossene hydraulische Verschlüsse aus. Der Zugwiderstand in diesem Turme beträgt etwa 2 bis 3 mm. Die hier entstehende schwache Nitrose wird wieder in die Höhe gepumpt und es werden damit sieben gewöhnliche Gay-Lussactürme für ebenso viel Kammersysteme gespeist. Da nun natürlich nicht immer ganz

dieselbe Menge Säure für jeden dieser sieben Türme erfordert wird, so geschieht die Verteilung auf die Einzeltürme mittels eines siebenfächerigen Reaktionsrades mit verstellbarer Fächerbreite. Auf den die Fächer trennenden Zwischenwänden liegen nämlich verschiebbare, schwach geneigte Bleirinnen von der Breite des Faches selbst. Dadurch, daß man diese Rinnen mehr oder weniger hin und her schiebt, bewirkt man, daß das Reaktionsrad bei seinem Kreisen jedes der sieben Fächer mehr oder weniger lange bedient, kann also die für jedes bestimmte Säuremenge danach abändern. Natürlich führt von jedem der sieben Fächer ein Rohr zu einem anderen, auf dem betreffenden Gay-Lussacturme selbst angebrachten Säureverteiler von gewöhnlicher Konstruktion. (Ganz in derselben Weise wird die aus den Gay-Lussacs kommende starke Nitrose, gemischt mit neuer Salpetersäure, Abfallsäure und so weiter, durch ein siebenfächeriges, verstellbares Reaktionsrad nach Bedarf den sieben Glovertürmen der einzelnen Kammersysteme zugeführt, die weit von der Zentrale abliegen.)

Fig. 263.



Die (durch freundliche Mitteilung von Herrn Direktor Stroof erhaltenen) Figuren 263 bis 265 erläutern das Gesagte noch besser. Fig. 263 zeigt das

Fig. 264.

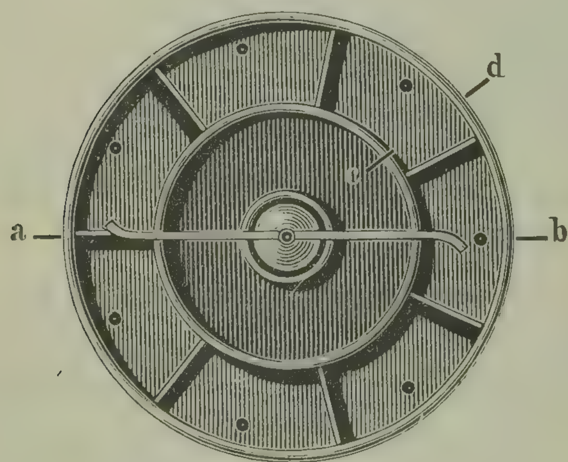
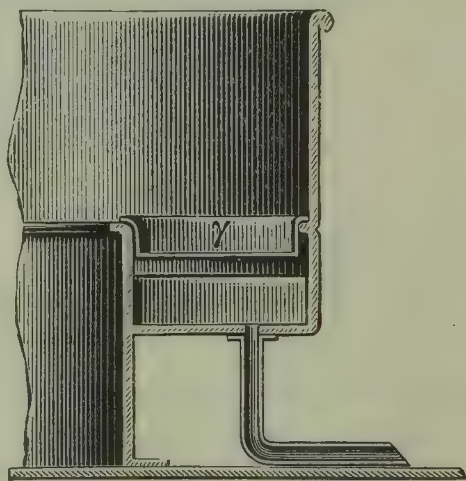


Fig. 265.



Reaktionsrad, das durch die hohle Glaskugel α getragen wird, die in einem mit Säure gefüllten Gefäße schwimmt (vergl. S. 524). Der Zapfen β und ein auf dem Boden des kleinen Gefäßes befestigtes Rohrstück bilden die untere, eine dicht unter dem Trichter angebrachte Schelle δ die obere Führung. Die Schenkel

des Wasserrades geben die Säure an eine konzentrische Rinne ab, welche hier z. B. in sieben gleiche Abteilungen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* (Fig. 264), jede mit einem Ablaufrohre versehen, geteilt ist. Wenn weiter nichts vorhanden wäre, so würde natürlich jede der Abteilungen die gleiche Menge Säure erhalten. Um es aber nun zu ermöglichen, den sieben Abteilungen, entsprechend dem Bedürfnisse der sieben Türme, verschiedene Mengen von Säure zuzuführen, sind die (in Fig. 265 in größerem Maßstabe abgebildeten) Einhängerinnen γ angebracht; durch Hin- und Herschieben derselben kann jede beliebige Änderung in der Verteilung der Säure vorgenommen werden. Als Beispiel ist hier in Fig. 266 ein abgewickelter konzentrischer Schnitt durch die sieben Abteilungen gegeben, der zeigt, wie durch Stellen der Rinnen γ die sechs Abteilungen *a*, *b*, *c*, *e*, *f*, *g* die Säure nach dem Verhältnis 7, 7, 7, 8, 5, 8 erhalten, während *d* nichts bekommt, weil das betreffende System nicht arbeitet.

Man kann sehr gut die Gay-Lussactürme der Einzelsysteme als Plattentürme konstruieren und den Zentralturm als Koksturm anlegen, vergl. S. 515.

In Griesheim wird dieses ganze System mit 60 gräd. Säure im Betrage von fünf Sechsteln der ganzen Tagesproduktion gespeist und die Nitrose schließlich meist auf eine Stärke gebracht, welche 60 g $NaNO_3$ im Liter entspricht. Auf diesem Wege ist der Salpeterverbrauch auf 0,83 $NaNO_3$ pro 100 H_2SO_4 verringert worden. Dadurch, daß die sieben Einzeltürme später in einen gemeinsamen Turm münden, werden die unvermeidlichen Verschiedenheiten der Gasgemische ausgeglichen; man kann also z. B. eines der Kammersysteme, in das die Säure aller übrigen einfließt, absichtlich schweflig halten, und dadurch die Kammersäure ebenfalls schweflig machen, also für die Konzentration in Platin sehr gut vorbereiten, ohne daß dies dem Prozesse schadet, da die ziemlich viel SO_2 enthaltenden Austrittsgase dieses Systems ja in dem großen Endturme mit an Stickstoffoxyden reichen Gasen zusammentreffen und so die SO_2 im Turme selbst zurückgehalten wird.

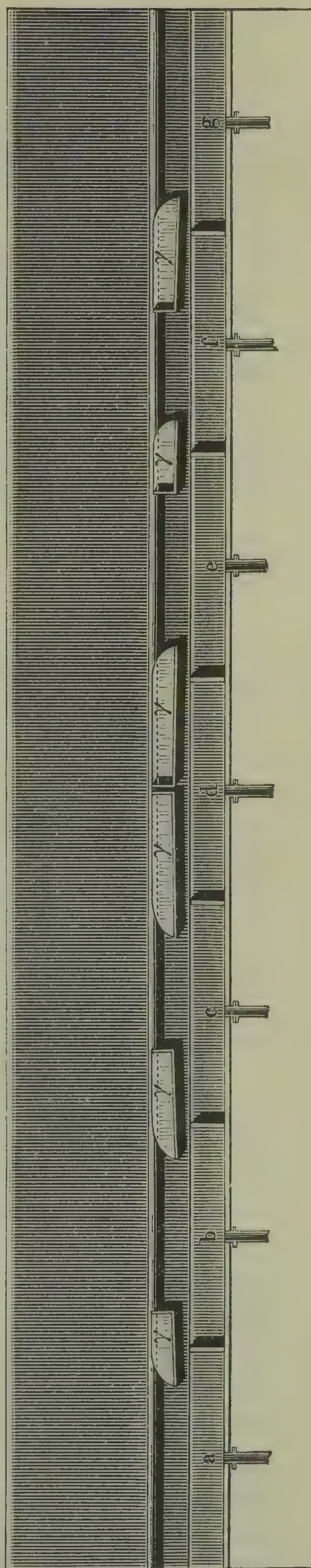


Fig. 266.

Apparate zur Säurehebung.

In allen praktisch vorkommenden Fällen braucht man einen Apparat, um die Säure auf die Höhe des Gay-Lussacturmes zu heben; derselbe Apparat wird dann auch angewendet, um die Nitrose und respektive die Kammersäure auf die Höhe des Denitrierungsapparates zu heben. Gewöhnliche Druckpumpen sind hierzu nicht anwendbar, weil sich solche nicht ohne die Anwendung von Metallen machen lassen, welche von den Säuren angegriffen werden, wenigstens nicht für solche Mengen, als die, um welche es sich hier handelt. Zum Glück hat man zwei Metalle, welche der Schwefelsäure gut widerstehen, nämlich das Gußeisen und das Blei, und mit Hilfe dieser kann man einen Apparat (Druckkessel) konstruieren, in dem die Druckpumpe nur indirekt wirkt, nämlich durch Kompression einer Luftsäule, welche dann in den eigentlichen Hebeapparat eintritt und die Säure auf beliebige Höhen drückt.

Fig. 267.

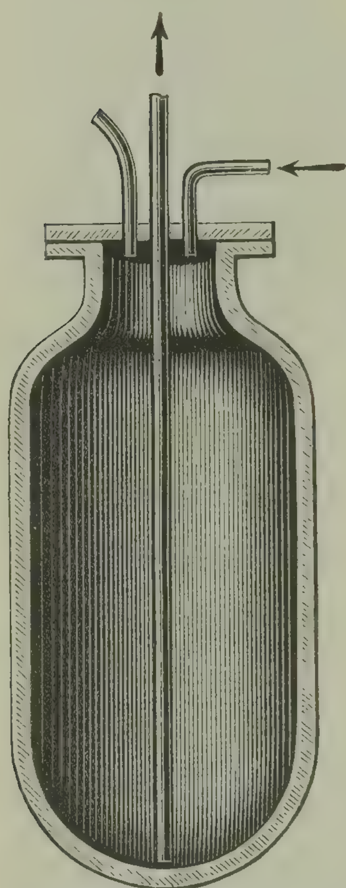
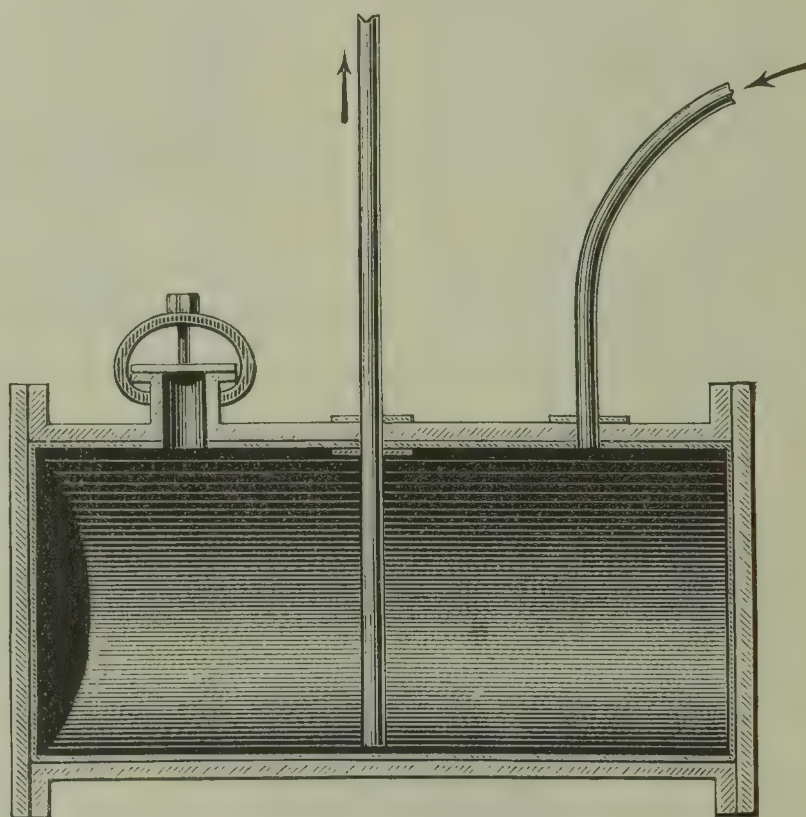


Fig. 268.



Es wird also allgemein in der Art gearbeitet (nach Richardson und Watts Chemical Technology, vol. I, part. V, p. 217 wäre dieses Verfahren zuerst um 1838 von Harrison Blair eingeführt worden), daß man durch eine kleine Gebläsemaschine (Luftpumpe) komprimierte Luft in dem Druckkessel auf die Oberfläche der Säure wirken läßt, völlig analog, wie der Chemiker in seiner Spritzflasche durch Einblasen von Luft die Flüssigkeit durch das Steigerohr in die Höhe treibt. Man ist dabei an keine bestimmte Höhe gebunden, wenn man nur die Apparate stark genug macht, um dem Drucke zu widerstehen, und wenn die Luftpumpe die nötige Kraft besitzt.

Die Luftpumpen werden größtenteils so konstruiert, daß der Dampfcylinder und der Luftcylinder beide auf einer gemeinschaftlichen horizontalen Grundplatte

befestigt, resp. an diese angegossen sind, und durch eine gemeinschaftliche Kolbenstange mit einem Kolben an jedem Ende betrieben werden. Ein zwischen Gleitbacken gehendes Querhaupt gibt die Führung und ein ziemlich schweres Schwungrad sorgt für gleichmäßige Bewegung. Die Dimensionen der Pumpe werden je nach der Größe der Fabrik gewählt; für ein Kammersystem von etwa 4000 bis 6000 cbm genügt ein Dampfcylinder von 0,204 m, ein Luftcylinder von 0,305 m Durchmesser und ein Hub von 0,457 m, mit 40 bis 60 Touren pro Minute, um sämtliche konzentrierte Säure, Nitrose und Kammersäure zu heben. Das Luftdruckrohr ist dabei 0,030 bis 0,037 m weit. Auf die Konstruktion der Ventile dieser Pumpe ist viel Sorgfalt zu verwenden; wenn sie zu heftig schlagen, dauern sie nur sehr kurze Zeit; man muß aber ohnehin immer einige zum Auswechseln haben.

Der Verfasser dieses ließ übrigens den Retourdampf seiner mit Hochdruck betriebenen Gebläsemaschine in das Dampfrohr für die Kammern einmünden, deren eigener Dampfkessel nur mit $^2/_3$ Atmosphären Spannung arbeitet, und hatte so den Dampf zur Hebung der Säure fast ganz umsonst, da dann nur der Druckunterschied des Dampfes vor und hinter dem Cylinder als Kohlen konsumierend in Betracht kommt [1]).

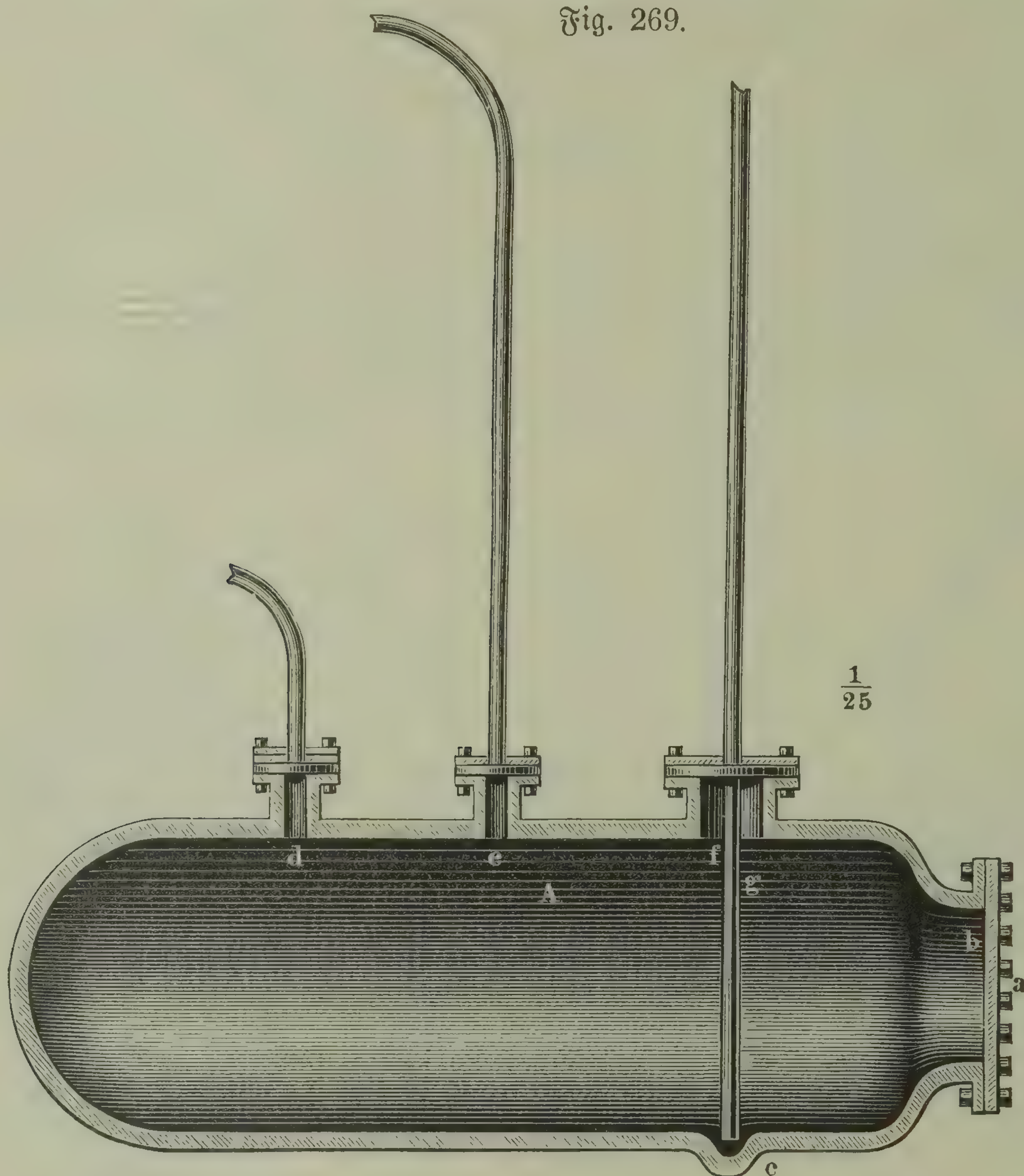
Man läßt das Druckluftrohr, welches ein sehr starkes Bleirohr sein muß, nicht direkt von der Luftpumpe nach dem Druckkessel gehen, weil es dabei gar nicht zu vermeiden ist, daß Säure in den Luftcylinder zurückspritzt und die Ventile oder den Cylinder selbst bald ruiniert. Man führt vielmehr das Luftrohr erst wenigstens 3, besser 4 m in die Höhe, und dann ebenso tief hinunter, ehe es in den Druckkessel mündet. Nahe am Pumpenstiefel ist ein kurzes Zweigrohr mit Hahn angelötet, aus welchem bei Beendigung des Pumpens die Luft ausgelassen wird. Zuweilen findet man daran auch ein Manometer angebracht; dieses nützt aber nicht viel, denn einmal wird es durch die gewaltsamen Oscillationen bei jedem Kolbenstoße bald ruiniert, und zweitens kann der Arbeiter viel bequemer als durch Anblick des Manometers schon an dem Geräusche der arbeitenden Pumpe, an dem Schlagen der Ventile wahrnehmen, ob sie leicht oder schwer, das heißt mit viel oder wenig Druck arbeitet.

Der Druckkessel selbst findet sich in verschiedenen Formen ausgeführt, am frühesten und auch jetzt noch häufig nach Art einer (englischen) Sodawasserflasche, wie in Fig. 267 als stehender, birnförmiger Cylinder, dann später als liegender Cylinder, Fig. 268, mit zwei aufgeschraubten Deckeln; aber neuerdings gewöhnlich, wie es Fig. 269 (a. f. S.) zeigt, als liegender Cylinder mit einem halbkugelig geschlossenen, und einem halsförmig zusammengezogenen und durch Mannlochdeckel verschlossenen Ende. Die Form Fig. 268 ist gewöhnlich mit Blei ausgekleidet, während bei Fig. 267 und Fig. 269 dies nicht der Fall ist. Man ist in England vollkommen davon abgekommen, das Gußeisen des Kessels durch Blei schützen zu wollen; selbst die Nitrose und die

[1]) Dieser Absatz findet sich wörtlich in der ersten Auflage dieses Werkes, I, 370, aus dem Jahre 1879; trotzdem ist, jedenfalls infolge eines Übersehens, die darin beschriebene Einrichtung Gegenstand eines englischen Patentes von Sprengel, Nr. 10798, 1886, geworden.

Kammersäure greifen das Gußeisen so wenig an, daß man einen solchen Schutz nicht braucht. In der Fabrik des Verfassers wurde ein gußeiserner Druckkessel nach fünfjährigem intensiven Gebrauch für alle drei Arten Säure noch völlig in gutem und brauchbarem Zustande gefunden[1]). Das Ausfüttern mit Blei hat den Nachteil, daß, sobald Luft durch den kleinsten Ritz zwischen das Blei und den Gußeisenmantel eindringen kann, sich große Beulen in dem Blei

Fig. 269.



bilden, und der Schutz desselben ganz illusorisch wird, während das Lumen des Kessels sich verengt. (Druckbirnen aus säurefestem Steinzeug, wie sie für Salpetersäure und Salzsäure und auch für verdünnte Schwefelsäuren zu verwenden sind, liefern die Vereinigten Tonwarenwerke in Charlottenburg.)

Die liegende Form hat vor der stehenden den Vorzug, daß man keinen Brunnen braucht, um den Kessel darin zu versenken, sondern daß dieser auf dem Erdboden liegen kann und überall frei zugänglich ist, ferner daß, wenn der

[1]) Mir ist ein Fall bekannt, wo Druckkessel aus einer der berühmtesten, speziell für chemische Fabriken arbeitenden englischen Gießereien stets nach höchstens 6 Monaten explosionsartig sprangen, während solche aus einer lokalen, sonst nur gewöhnlichen Maschinenguß liefernden Gießerei sozusagen ewig dauern.

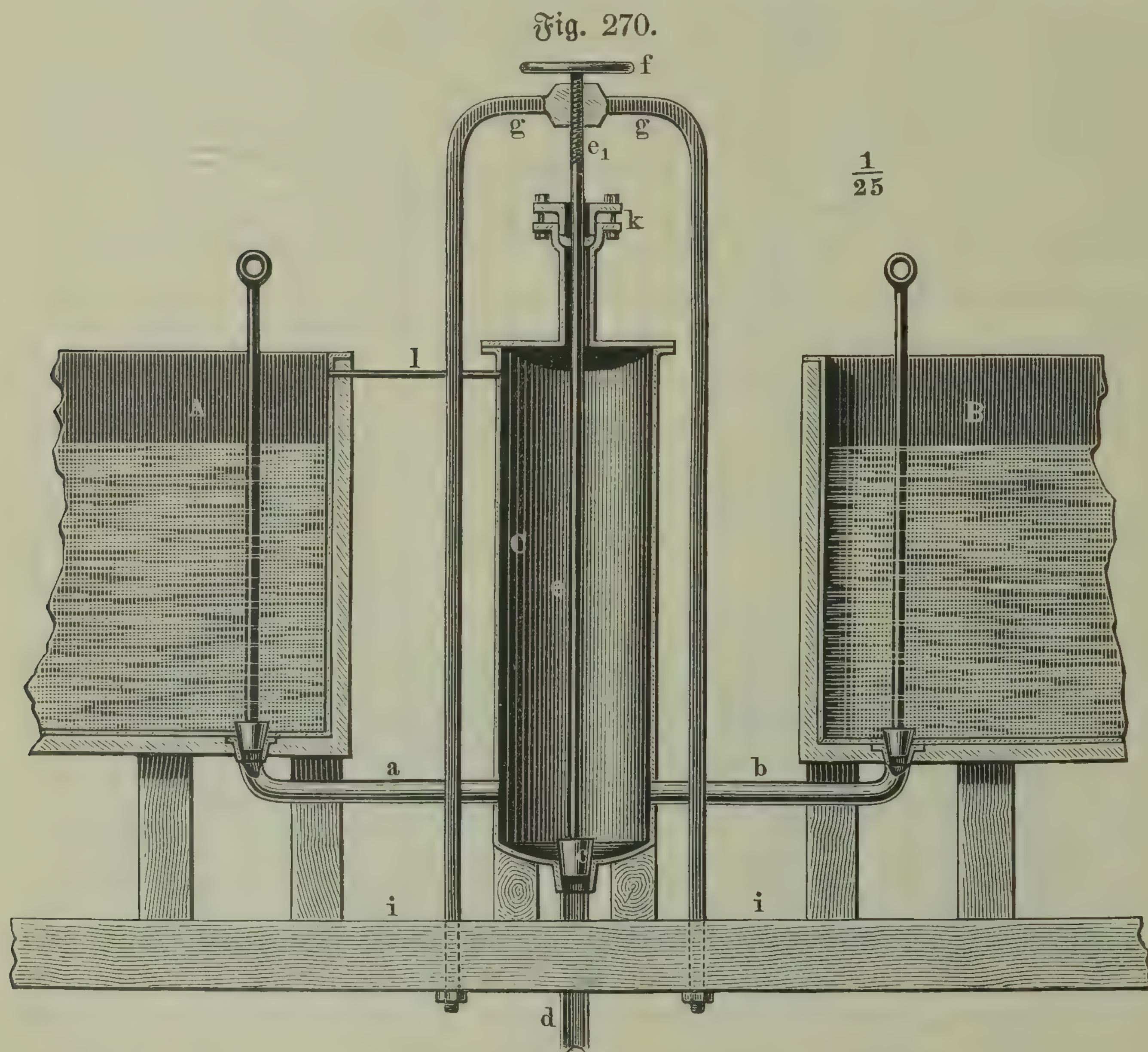
Druck zu stark wird, der schwächste Teil, das Mannloch, an der Seite liegt, wodurch beim Herausspritzen der Säure nicht so großer Schaden für Menschen und Maschinerie angerichtet wird, als bei senkrechtem Ausspritzen, besonders wenn man den Cylinder gleich so legt, daß das Mannloch von der Maschinerie abgewendet ist.

In Fig. 269 bedeutet *A* den Druckkessel, dessen Wände 0,050 m stark sind. *b* ist der Hals mit dem durch Schrauben angesetzten Mannlochdeckel *a*[1]), ein dicker Gummiring bewirkt die Dichtung. *c* ist eine angegossene Ausbuchtung an der Unterseite von *A*, in welche das Steigrohr *g* hineinragt, um den Inhalt aus *A* so gut wie vollständig austreiben zu können. *def* sind drei Stutzen, von denen *d* zur Einführung der Säure, *e* zu der des Luftrohres und *f*, der weiteste, zu der des Steigrohres dient. Die aus Blei bestehenden Röhren haben sämtlich starke angelötete Bleiflanschen, welche auf dem Flansch der Stutzen *def* aufliegen, und indem lose Eisenringe oben darauf gelegt und alle drei durch Schraubenbolzen zusammengezogen werden, wird die Dichtung eine vollkommene. Der Füllstutzen *d* kann auch offen gelassen und nach jeder Füllung durch eine kleine aufgeschraubte Scheibe verschlossen werden; meist findet sich jedoch ein Einlaßventil für die Säure von der Gestalt, wie sie Fig. 270 (a. f. S.) zeigt. (Eine davon etwas verschiedene Form ist vom Verfasser dieses in seiner ersten Veröffentlichung über den Gloverturm, Dingl. polyt. Journ. **201**, 350, beschrieben und abgebildet worden; die einfachen Stöpsel mit Hebelstangen, wie sie sonst in den Büchern, sämtlich nach Muspratt, abgebildet sind, können keinen großen Druck aushalten.) *A* und *B* sind Säurebehälter, welche nicht gerade so dicht bei dem Druckventile *c* aufgestellt zu sein brauchen, als es die Fig. 270 angibt. *C* ist ein Cylinder von starkem Blei, etwa 25 cm weit, dessen Mündung so hoch wie die Oberseite der Säurebehälter ist, welcher aber tiefer als diese ist, so daß sie durch die von ihrem Boden abgehenden Röhren *a* und *b* mit dem Cylinder *C* in Verbindung gesetzt werden können. *a* und *b* laufen im Boden der Säurebehälter in Hartbleiventilsitze aus, und sind für gewöhnlich durch konische Ventile mit langem überbleiten Handgriffe geschlossen; ein Druck wird auf diese von unten nicht ausgeübt; sie brauchen also nicht mit besonderen Hilfsmitteln dagegen versehen zu sein. Wenn man den Inhalt eines der beiden, oder auch eines dritten, in der Zeichnung nicht sichtbaren, aber ebenso mit *C* kommunizierenden Säurekasten nach dem Druckkessel gelangen lassen will, so lüftet man den betreffenden Stopfen im Boden, während auch das Bodenventil *c* in *C* offen ist. Das letztere, welches sehr gut in seinen Hartbleisitz eingeschliffen sein muß, kommuniziert durch das Rohr *d* mit dem betreffenden Füllstutzen des Druckkessels (Fig. 269). Nach oben setzt es sich in die überbleite Eisenstange *e* fort, welche oben in ein Schraubengewinde e_1 ausläuft und mit dem Handrade *f* gedreht werden kann. Ein sehr starker eiserner Bügel *gg* mit einem entsprechenden Muttergewinde für die Schraube e_1 ist in dem Bodengebälk *ii* fest-

[1]) Zuweilen schreibt man vor, den Druckkessel ohne Mannloch zu gießen, was zwar jedes Lecken aus diesem Grunde verhindert, aber den Guß viel schwieriger machen muß.

gebolzt; sowohl das Holz als die Eisenstangen müssen sehr stark sein, weil man beim Ein- und Ausschrauben des Ventils großen Zug ausüben muß. Da der Cylinder *C* ebenso hoch als *A* und *B* ist, so kann er nie überlaufen, und wenn die Säure in ihm ebenso hoch steht, als in dem betreffenden Säurekasten, so schraubt man das Ventil *c* mittels des Handrades fest nieder, setzt auch den betreffenden Stöpsel in dem Reservoir selbst ein und läßt nun die Luftpumpe gehen. Dabei wird der volle Druck der (häufig 30 m zu hebenden) Säure auf dem Ventil *c* von unten lasten, und wenn dieses nicht ganz dicht niedergeschraubt ist, wird Säure mit Vehemenz herausspritzen. Obwohl bei einiger Vorsicht des

Fig. 270.



Arbeiters dies nie vorkommen sollte, so haben doch verschiedene Unglücksfälle durch Bespritzen mit Säure dahin geführt, daß man den Cylinder *C*, wie hier gezeigt, mit einem Deckel und einer Stopfbüchse *k* versieht, durch welche die Stange *e* durchgeht; das Spritzen kann dann nichts schaden, da die Säure nicht heraus kann. Zugleich dient die Stopfbüchse als Führung für die Ventilstange, welche man sonst auf anderem Wege erreichen muß. Zuweilen (nicht immer) findet man ein kleines Verbindungsrohr *l* zum Abführen des etwa Überspritzenden in einen der drei Säurebehälter. Man kann auf diese Weise nacheinander aus den drei Säurebehältern starke Säure, Nitrose und Kammersäure vermittelst desselben Druckkessels pumpen.

In der Chemischen Fabrik Rhenania ist die Stange *e* des Einlaßventils *c* (Fig. 270) mit dem auf dem Druckkessel angebrachten Lufthahne in der Art gekuppelt, daß, wenn der Kessel gefüllt ist, der Wärter den Lufthahn nicht irrtümlich zuerst schließen kann, sondern das Ventil *c* niederschrauben muß, ehe er den Lufthahn schließen und die Verbindung mit der Luftpumpe herstellen kann.

Eine automatisch wirkende Vorrichtung zur Füllung der Druckkessel, welche von Harrison Blair konstruiert ist und nach Mactear (Journ. of the Society of Arts 1878, p. 558) sehr gut arbeiten soll, ist im Folgenden nach Richardson und Watts Chemical Technology, vol. I, part V, p. 217 wiedergegeben. In Fig. 271 ist *A* ein Cylinder von starkem Blei (? wohl Gußeisen!); *B* ein Ventilkasten, *C* ein Druckrohr, von welchem das Rohr *D* ein wenig oberhalb des Kessels abgezweigt ist. *D* setzt sich nach *E* fort und tritt dort etwa 10 cm tief in das Innere des Kessels ein. *F* geht nur gerade durch die Gefäßwandung hindurch und vereinigt sich mit *D* an dessen tiefster Stelle. *G* ist das Rohr, welches die Luft von der Pumpe herbringt. So lange als *D* keine Säure enthält, wird die Luft aus dem Kessel hindurchstreichen, und da auf diese Weise in dem Kessel kein Druck herrscht, so wird er sich von dem Ventilkasten aus füllen. Wenn aber das Gefäß voll ist, so kann die Luft nicht mehr aus *F* heraus; die Flüssigkeit wird dann aus *E* emporgetrieben, dessen obere Wölbung niedriger als die von *F* liegt, und indem sich die Heberröhre *D* füllt, kann die komprimierte Luft überhaupt nicht mehr auf andere Weise wirken, als daß sie die Säure in dem Druckrohre *C* herauftreibt und nach einem beliebigen Orte schafft. Sowie nun aber der Säurespiegel in dem Kessel sinkt, wird dies auch gleichzeitig in *D* der Fall sein, und sobald die untere Biegung von *D* frei geworden ist, wird die Luft hindurchströmen, die noch in *D* befindliche Flüssigkeit mit fortreißen und jetzt, nach Aufhebung des Druckes, das Spiel von neuem durch Füllung des Kessels von *B* aus beginnen, ohne daß die Luftpumpe überhaupt unterbrochen wird.

Fig. 271.

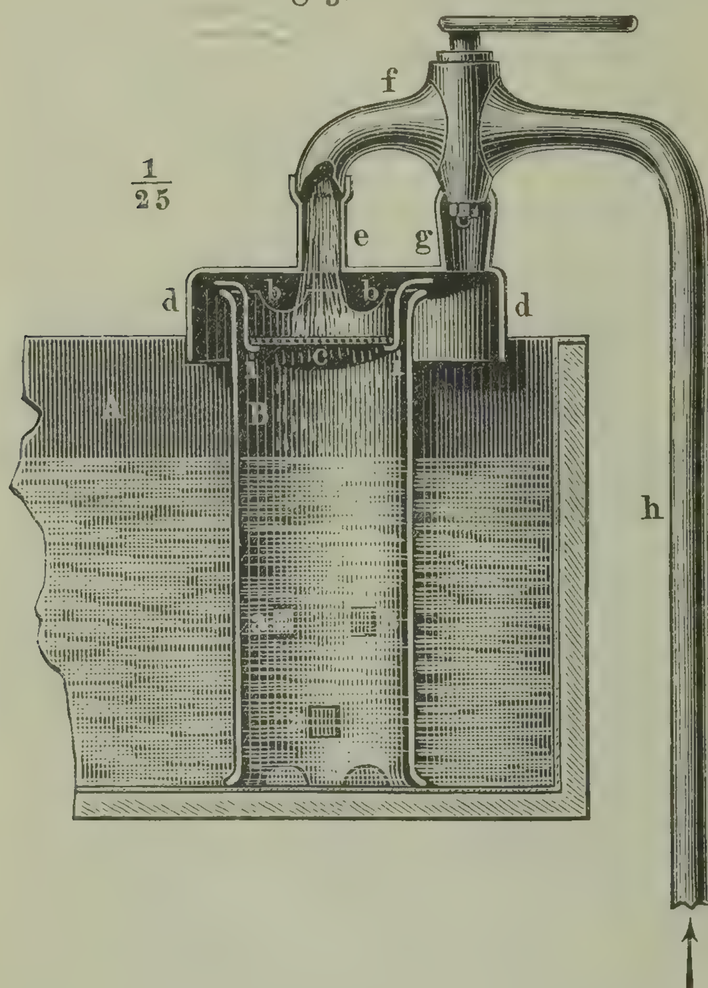


In Chem. Tr. Journ. 17, 82 und Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 749 findet sich die Abbildung eines mittels eines Holzschwimmers bewegten Ventils, welches beim Niedergange der Säure in dem Druckkessel die komprimierte Luft selbsttätig abschließt, sobald die Säure fast vollständig ausgepumpt ist.

Wenn bei der allgemein üblichen Konstruktion die Operation des Pumpens beendigt ist, so fängt die Luftpumpe, welcher jetzt kein Widerstand mehr geboten ist, auf einmal an, mit großer Geschwindigkeit zu gehen und macht durch das Geräusch den Arbeiter darauf aufmerksam, daß sie still gestellt werden muß; jetzt wird auch sofort der Lufthahn an dem von der Pumpe zum Druckkessel führenden Rohre aufgemacht. Trotzdem wird es nicht zu vermeiden sein, daß die komprimierte Luft mit den letzten Anteilen der Säure aus dem Druckrohre oben mit Vehemenz heraustritt, und um dem Herausschleudern von Säure dabei vorzubeugen, muß man besondere Einrichtungen treffen, wie z. B. diejenige

in Fig. 272. Man sieht daselbst in dem zur Aufnahme der Säure dienenden Reservoir *A* einen unten und oben offenen Bleicylinder *B* stehen. Dieser ist unten an einigen Stellen ausgezackt und die in ihn geschnittenen Löcher *a a* tragen noch weiter zur freien Kommunikation der Flüssigkeit zwischen *B* und *A* bei. Auch oben ist der Rand von *B* mit einigen ziemlich großen Ausschnitten *b b* versehen. In den Cylinder *B* hängt von oben an einigen Bleistreifen *i i* die siebartig durchlöcherte Platte *c* herein, und er ist ferner von dem Deckel *d d* bedeckt, welcher nur lose aufliegt, und gerade vermittelst der Bleistreifen *i i* in einiger Entfernung von dem Rande von *B* gehalten wird, so daß die Luft zwischen dem letzteren und *d* entweichen kann. *d* hat einen 0,20 m tief herabreichenden Rand. Zentral über *B* ist *d* mit einem Röhrenansatze *e* versehen, in welchen der Hartbleihahn *f* des Druckrohres *h* eingelötet ist; da es außerordentlich schwer ist, einen solchen Hahn, namentlich bei großem Drucke, dicht zu halten, so ist er unten von dem Rohre *g* umgeben, welches ebenfalls in *d* einmündet und das Abtropfende nach *A* ableitet.

Fig. 272.

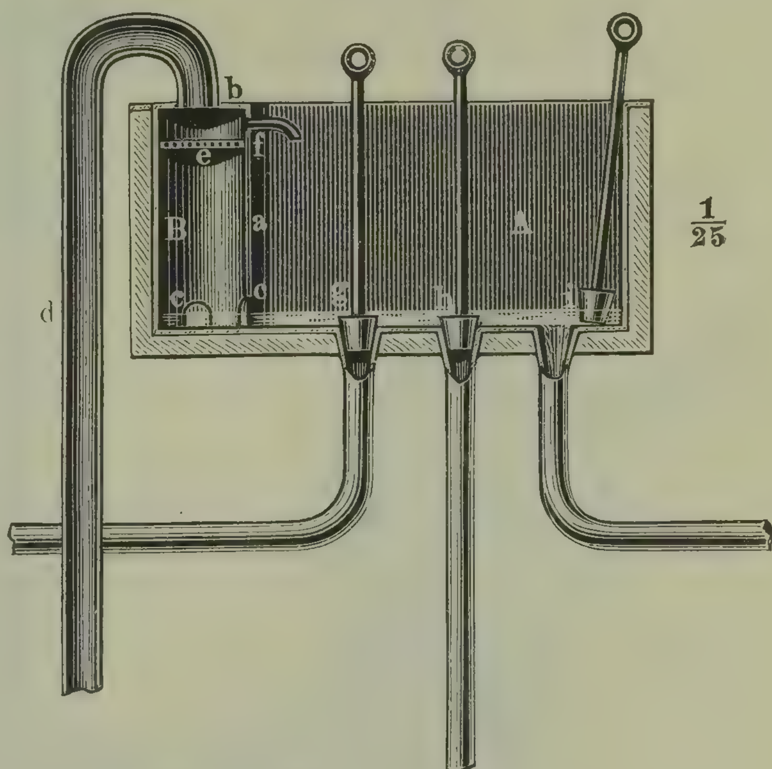


Die Vorrichtung wirkt nun in folgender Weise. Wenn die durch *h* emporgetriebene Säure oben ankommt, so fließt sie durch *f* und *e*, dann durch das Sieb *c* und in den Cylinder *B*, von wo sie leicht nach *A* übertritt. Wenn aber im letzten Stadium ein gepreßter Luftstrom zugleich mit Säure ankommt, so kann nicht nur die letztere jetzt nicht herumspritzen, sondern es kann auch der Luftstrom auf die Oberfläche der Säure im Reservoir nicht mehr in der Art wirken, daß sie umhergeschleudert wird, denn er bricht sich an dem Siebe *c* und entweicht durch die Öffnungen von *c* und den ringförmigen Raum unter *d* ohne Schaden; die ihn begleitende Säure aber fließt durch das Sieb *c* ruhig ab. Der Hahn *f* (und das Rohr *g*) sind übrigens nur dann nötig, wenn man mit einem einzigen Druckrohre mehrere ziemlich weit voneinander entfernte Säurebehälter versehen will, z. B. eines auf dem Absorptionsturme und zwei auf dem Gloverturm; dann muß man das Druckrohr in zwei Zweige teilen und jedem seinen Abschlußhahn geben, von denen nur der des gerade zu füllenden Behälters geöffnet wird. Wenn jedoch die zu füllenden Behälter nahe aneinander liegen, so braucht man keine Hähne, sondern kann sich der einfacheren Vorrichtung Fig. 273 bedienen, welche man auch noch bedeutend kleiner machen kann, als sie der Deutlichkeit

wegen dort gezeichnet ist. In dem kleinen ausgebleiten Kasten *A* ist eine besondere Abteilung *B* durch eine bleierne Scheidewand *a* und Decke *b* abgegrenzt. Unten ist die Wand von *B* mit den Auszackungen *c c* zur Kommunikation mit *A* versehen. Das Druckrohr *d* mündet in den Deckel *b*; die Luft stößt sich an dem Siebe *e* und entweicht unschädlich aus der Röhre *f*. Im Boden von *A* sind drei Ventilsitze *g*, *h* und *i*, welche mit ebenso viel, nach verschiedenen Säurebehältern führenden Röhren verbunden sind; aber nur eines der Ventile wird immer offen gelassen (in der Zeichnung gerade *i*); die anderen beiden bleiben durch Pflöcke verschlossen; die mit ihnen kommunizierenden Behälter empfangen also nichts.

In kleineren Fabriken ist gewöhnlich nur ein Druckkessel vorhanden, welcher abwechselnd dazu dient, um sämtliche starke Säure, Nitrose und Kammersäure aufzupumpen. Dabei muß freilich die Luftpumpe immer während der Zeit stillstehen, daß der Druckkessel sich aus irgend einem der Reservoire füllt; aber wenn das Kammersystem nicht 4000 bis 6000 m übersteigt, ist Zeit genug dafür vorhanden. Wo aber mehr Kammern (abgesehen von ihrer Gruppierung zu Systemen) vorhanden sind, da wird man wenigstens zwei Druckkessel gebrauchen, von denen gewöhnlich der eine für konzentrierte Säure und für Nitrose, der andere für Kammersäure verwendet wird; alsdann kann immer noch dieselbe Luftpumpe den Dienst tun, indem man ihr Luftdruckrohr mit zwei, durch Ventile abschließbaren Abzweigungen versieht und immer einen Kessel sich füllen läßt, während der Inhalt des anderen aufgepumpt wird. Dabei wird also die Luftpumpe besser ausgenutzt.

Fig. 273.

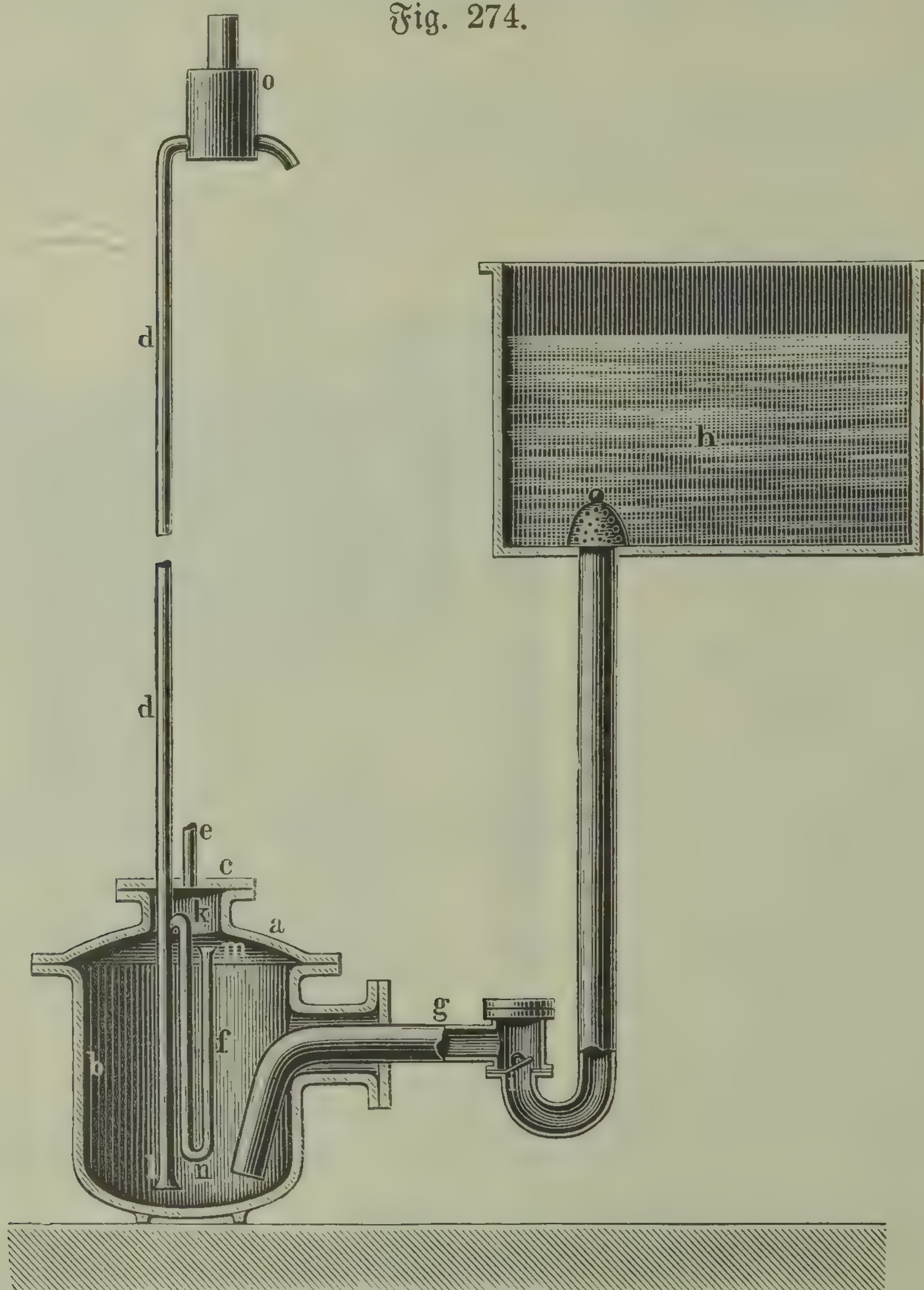


Johnson und Hutchinson (Engl. Pat. Nr. 8141, 1885) beschreiben eine Kombination von drei aufrechten Gefäßen, welche in der Art verbunden sind, daß die in einem derselben enthaltene komprimierte Luft immer in dem nächsten benutzt wird und nicht, wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, verloren geht.

Die verschiedenen in den (unter J. Kolbs Generaldirektion stehenden) Kuhlmannschen Fabriken angewendeten „Emulseure“ und „Pulsometer“ sind zwar am nützlichsten für Salpetersäure und Salzsäure, sollen aber auch für die Hebung der Schwefelsäure noch großen Vorteil gegenüber den gewöhnlichen Druckkesseln mit Luftpumpen gewähren. Sie sind in Fischers Jahresber. 1887, S. 505 ff. beschrieben; der beste davon, das Laurentsche Pulsometer,

ist von mir selbst in der Zeitschr. für angew. Chem. 1889, S. 664 genauer beschrieben und abgebildet worden. Der in drei Formen, Fig. 274 bis 276, gezeigte Apparat wird für Schwefelsäure aus einem Gußeisenkessel und Bleiröhren, für Salzsäure und Salpetersäure aus einem Tongefäß und Tonröhren hergestellt. Fig. 274 und 275 eignen sich für Gußeisen, Fig. 276 für Ton. Der Deckel *a* wird auf den Kessel *b* im ersteren Falle am besten mittels eines Bleiringes, im zweiten Falle mit Kautschuk gedichtet. *c* ist das Mannloch (welches bei dem Tongefäße fortfallen kann), durch dessen Deckel das Steigrohr *d*

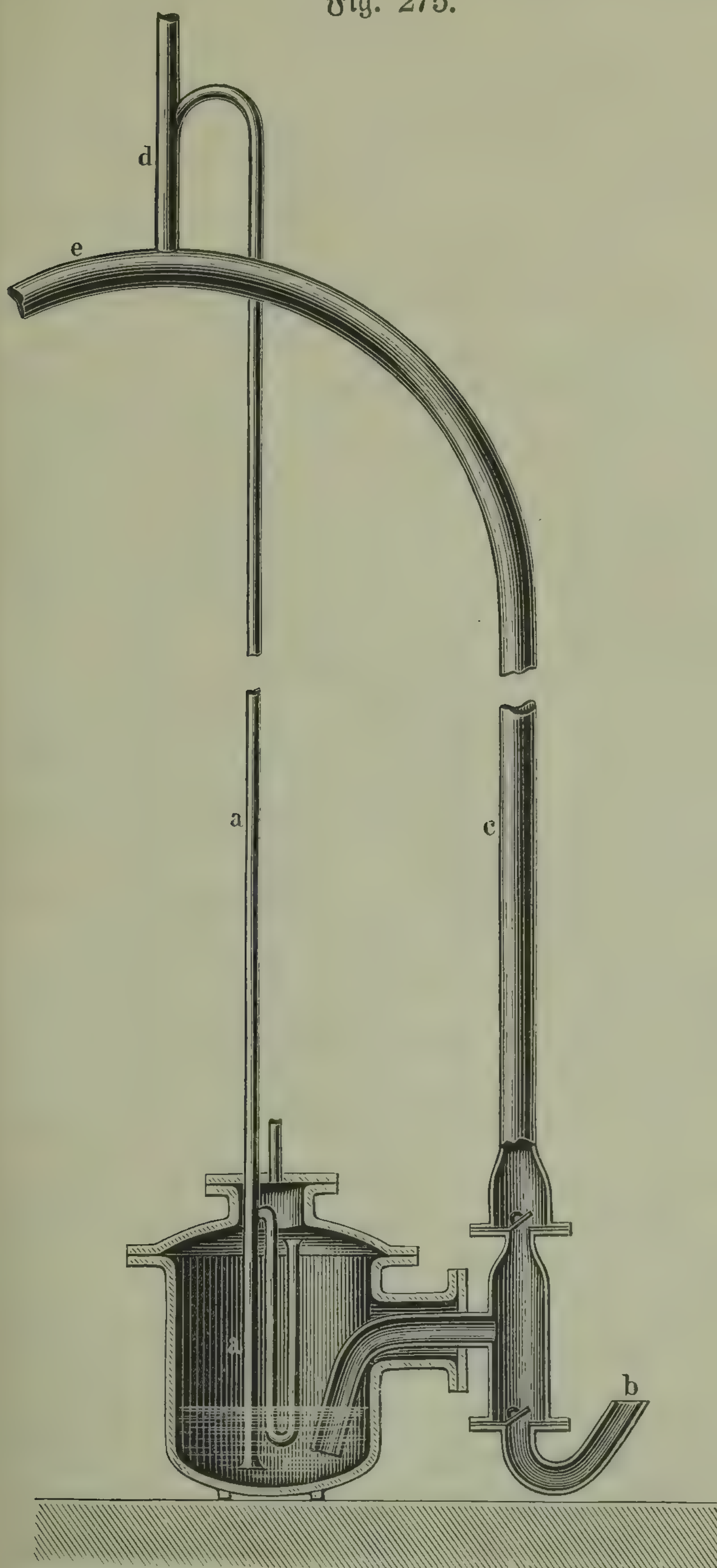
Fig. 274.



und das Luftdruckrohr *e* hindurchgehen. Das Steigrohr *d* ist mit dem seitlichen Heber *f* verbunden, welcher, wie wir sehen werden, das Spiel des Apparates bewirkt. Das Speiserohr *g* steht in Verbindung mit dem Säurebehälter *h*; dieser muß so hoch aufgestellt sein, daß selbst bei völlig angefülltem Pulsometer und fast leerem Behälter *h* noch eine Flüssigkeitssäule von etwas größerer Höhe, als die Länge des längeren Heberarmes von *f* beträgt, auf dem Pulsometer lastet. Die Klappe *i*, welche auch durch ein Kugelventil oder (namentlich bei Salzsäure oder Salpetersäure) durch ein am unteren Ende von *g* angebrachtes Kautschukrohr mit Schlitz (Bunsenventil) ersetzt werden kann, wie es Fig. 276

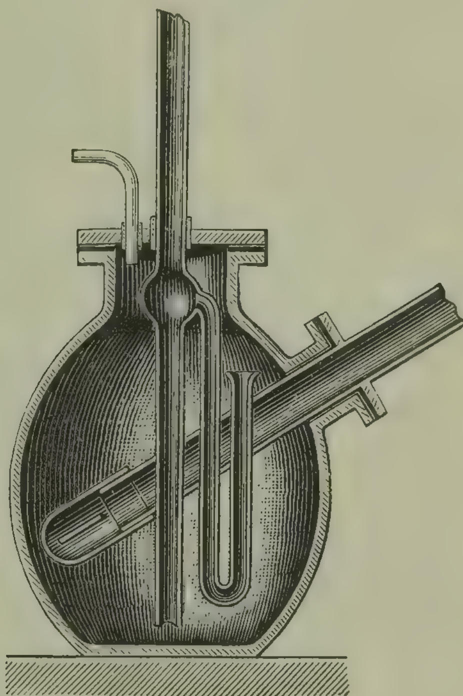
zeigt, verhindert das Zurücksteigen von Säure nach *h*, während sie in *d* aufsteigt. Es ist kaum nötig, zu sagen, daß alle Verbindungen in bekannter Weise vollkommen gedichtet sein müssen; das Rohr *d* muß so eingelegt sein, daß man es mit dem Heber *f* zur Besichtigung des letzteren herausziehen kann.

Fig. 275.



Der Apparat arbeitet wie folgt. Die Flüssigkeit läuft aus dem Behälter *h* durch *g* nach *b*, wobei die ohne Unterbrechung von der Luftpumpe her durch *e* einströmende Druckluft durch *f* und *d* entweicht. Sobald sich das Gefäß *b* bis zur oberen Mündung von *f* gefüllt hat, kann die Luft nicht

Fig. 276.



mehr gut hinaus, und entsteht daher schon ein wenig Druck. Trotzdem steigt infolge des Trägheitsmomentes die Säure noch immer etwas höher, kommt bis zum höchsten Punkte des Hebers (bei *k*) und bringt diesen zum Fließen, worauf sich sofort das Flüssigkeitsniveau in allen Röhren auf die Höhe der Ausflußöffnung von *f*, also auf *m*, einstellt. Da nun die Luft nicht mehr entweichen kann, so vermehrt sich der Druck allmählich und die Flüssigkeit steigt im Rohre *d* auf, während sie in dem Kessel *b* sinkt. Da der Druck auf dem Flüssigkeitsspiegel in *b* auf allen Punkten der gleiche sein muß, und jeder Punkt auch den Gegendruck der Flüssigkeitssäule in *d* auszuhalten hat, so muß die Säure inner-

halb des äußeren Heberschenkels von *f* genau ebenso wie in dem Kessel *b* sinken (wie dies genau eingestellt werden kann, werden wir unten sehen) und das Niveau in beiden schließlich bei *n* ankommen. Jetzt wird, da die Höhe der Säule am unteren Ende *l* des Rohres *d* bis zu seinem oberen Ausflusse *o* immer noch etwas größer als diejenige von dem tiefsten Punkte des Hebers *n* bis zum Ausflusse *o* ist, die Luft die Säure von *n* nach *o* hinauswerfen, der Druck im Inneren von *b* wird aufhören, und dieses Gefäß wird sich von neuem von *h* aus durch *i* und *g* anfüllen können. Selbst wenn durch Zufall bei der letzten Wirkung etwas Säure aus *d* nach dem Heber *f* zurückgeflossen wäre und diesen angefüllt hätte, so wird doch der dadurch verursachte Druck die Anfüllung von *b* aus *h* nicht hindern können, da, wie oben angeführt, durch dessen höhere Aufstellung für einen entsprechenden Druck aus *h* gesorgt ist. — Sollte während der Hebung der Säure der Ausfluß aus *o* wegen der Reibung in *d* nicht so stark sein, als dem Volum der bei *e* eintretenden Luft entspricht, so wird natürlich starker Druck auf den Flüssigkeitsspiegel in *b* entstehen, und kann schließlich die Säure im Heber bis an den Punkt *n* gedrückt werden, ehe das äußere Niveau in *b* bis dahin gesunken ist; alsdann wird die Luft unaufhörlich in Blasen durch *n* nach *d* und *o* aufsteigen, indem sie die entsprechende Flüssigkeitsschicht schwebend hält. Dieses Durchglucken kann man aber leicht von außen hören, wenn man das Ohr an *d* legt und kann dann diesen Übelstand beheben, indem man zunächst den Drucklufthahn ein wenig schließt und später auf dem folgenden Wege eine bleibende Regulierung anbringt, die bewirkt, daß der Druck in dem Pulsometer nie höher als einige Zentimeter über den zur Hebung im Rohre *d* nötigen steigt. In dem Druckluftrohre *e*, welches 5 bis 6 mm weit ist, wird zwischen dem darauf angebrachten (hier nicht gezeigten) Abschlußhahn und der Mündung von *e* in dem Deckel *c* eine Flanschenverbindung eingeschaltet, in welche ein Kupferscheibchen eingelegt ist, das ein Loch von etwa 1 mm Durchmesser enthält. Findet man, daß bei offenem Hahne dieses Loch noch zu weit ist, das heißt, daß die Luft im Steigrohre *d* durchgluckt, anstatt die Säure zu heben, so verengert man das Loch in dem Kupferscheibchen soweit als nötig, und braucht dann den Hahn nur jedesmal ganz zu öffnen, sobald der Apparat in Gang gesetzt werden soll. Alsdann kann er Jahre lang ohne Störung funktionieren, so lange nicht fremde Körper in das Ventil *i* geraten.

Da man während der Füllung von *b* natürlich Druckluft verliert, so ist es besser, den Behälter *h* so hoch wie möglich aufzustellen, mindestens 1,5 m über dem Pulsometer, und das Speiserohr *g* recht weit zu nehmen. Die Druckluft muß durchaus unter gleichförmiger Spannung stehen, also der Kompressor mit einem Windkessel oder anderweitigem Regulator verbunden sein, so daß der Zeiger des Druckmessers konstant bleibt. Die Öffnung in der durchbohrten Regulierungsscheibe muß auf den höchsten im Apparate eintretenden Druck eingerichtet sein. — Um Säure auf eine größere Höhe zu heben, als der Druck der zur Disposition stehenden Luftpumpe gestattet, z. B. auf 30 bis 35 m Höhe mit Luft von 4 Atm., kann man so verfahren, daß man ein zweites Pulsometer auf mittlerer Höhe aufstellt und beide so reguliert, daß sie richtig zusammenspielen. Es kommt vor allem darauf an, daß das Ventil *i* richtig funktioniert und vermittelst eines

Reinigungsdeckels leicht immer wieder in Ordnung gebracht werden kann, da dieses Ventil der einzige bewegliche Teil des Apparates ist; bei Salzsäure oder Kammerschwefelsäure kann es von Kautschuk, bei Schwefelsäure von 60° B. und darüber muß es von Blei und sehr sorgfältig gearbeitet sein, weil bei nicht völliger Dichtheit desselben natürlich die Leistung des Pulsometers bedeutend sinkt.

Der große Vorteil dieses Apparates ist der, daß er, einmal richtig eingestellt, gar keiner Bedienung bedarf und vielmehr Tag und Nacht ohne Unterbrechung funktioniert; durch Schließen oder Öffnen eines Hahnes wird er augenblicklich ab- oder angestellt. Die einmaligen Kosten desselben betragen viel weniger, als der Brucheisenwert der gewöhnlichen Druckkessel.

Fig. 274 (S. 542) stellt ein Pulsometer von 50 Liter Gesamtraum und 40 Liter nützlichem Raum vor; das Steigrohr *d* muß 35 mm weit sein. Die Luft wird dann beim Eintritt durch den Heber die ganze Flüssigkeitssäule heben und hinausschleudern, während bei einem weiteren Rohre ein Teil der Säure zurückfließen und Luft daneben aufsteigen würde. Der Apparat kann 30 Spiele in der Stunde geben und in 24 Stunden 25 bis 30 cbm Säure heben. Der Apparat Fig. 275 (S. 543), welcher für größere Geschwindigkeit bestimmt ist, hat ein inneres Steigrohr *a* von 25 bis 35 mm Weite und ein erheblich weiteres äußeres, mit Ventil versehenes Speiserohr *b*, auf welchem ein weites Druckrohr *c*, ebenfalls mit einem Ventile, aufsitzt, das in der gezeigten Art mit dem Steigrohre *a* nahe an dessen Ausmündung verbunden ist und welches natürlich stets gefüllt bleibt. Der Ausfluß geschieht dann unter dem Drucke der Säule *de* und kann bei großer Weite des Rohres *c* eine außerordentlich große Leistung ergeben.

Fig. 276 zeigt die für Tonapparate geeignete Form; diese sollen einen Druck von 4 Atm. aushalten können.

A. Simon (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 356) beschreibt eine Kombination zweier Pulsometer, welche durch ein Y-Rohr mit selbsttätigem Kugelventile verbunden sind; dies bewirkt, daß nicht, wie sonst, bei der Füllung des Gefäßes komprimierte Luft verloren geht, indem diese dann in das andere der beiden Gefäße einströmt.

Paul Kestner aus Lille hat das Pulsometerprinzip noch bedeutend verbessert, indem er den Heber durch ein Schwimmerventil ersetzte und die Konstruktion gründlich durcharbeitete. Seine Pulsometer sind im 2. Bande dieses Werkes, 2. Aufl., S. 351 ff. abgebildet und beschrieben; auch im vorliegenden Bande ist S. 120 das für Salpetersäure dienende Pulsometer gezeigt. Die meisten Säurefabriken verwenden jetzt solche Pulsometer und sind mit deren Leistungen so zufrieden, daß sie die älteren Säurekessel ganz abgeworfen haben.

Nach den 1902 von der Freiberger Hüttenverwaltung empfangenen Nachrichten werden dort Kestnersche Pulsometer mit sehr gutem Erfolge angewendet, daneben aber auch wirkliche Pumpen. Die letzteren bestehen zum Teil aus Hartblei, mit Ventilen aus Phosphorbronze; zum Teil aus einem Gußeisenstiefel mit Bleifutter, mit Porzellankolben und Ventilen aus Phosphorbronze. Die Hartbleipumpe dient nur zum Heben auf 10 m Höhe, die zweite Art zum Heben bis auf 25 m Höhe durch ein 250 mm Rohr. Das Kestnersche Pulsometer dient speziell für die Gay-Lussactürme und die Arsenreinigungstürme.

C. Simon in Stolberg hat eine pneumatische Säurepumpe mit automatischer Kolbensteuerung konstruiert, die infolge des Fortfallens von Schwimmern sehr haltbar ist, leicht arbeitet und zum Heben größerer Flüssigkeitsmengen geeignet ist (1902 zum Patent angemeldet).

Die ganz aus Steinzeug bestehenden Pulsometer von Plath sind schon S. 121 erwähnt worden. Diese werden für den vorliegenden Zweck, wo Eisen besser dient, nicht gebraucht, können aber für das Pumpen von so verdünnter Schwefelsäure in Frage kommen, daß Eisen dadurch angegriffen werden würde. Vergl. die ausführliche Beschreibung von Plath in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1211.

An dieser Stelle wollen wir etwas über die Konstruktion von Säurebehältern (Reservoiren) sagen. Offene Behälter für Schwefelsäure werden stets aus Blei gemacht, gewöhnlich mit starkem Holzgestell, an welches die Seiten mit Lappen befestigt sind, oder auch aus einem ganz aus Holz bestehenden Kasten mit Bleifutter; die Seiten sind oben über die Oberschwelle herübergebogen, ganz wie bei dem Bau von Kammern. In diesem Falle braucht die Bleistärke nicht über 2,5 mm zu gehen, wenn das Holzgerüst so gebaut ist, daß es den Seitendruck aufnimmt, aber man nimmt doch wegen der längeren Dauer lieber Blei von 3 bis 4 mm. Da wo die Säure heiß eingelassen und in dem Behälter abkühlen soll, macht man diesen besser in Form eines stehenden Cylinders aus Blei von 4 mm oder noch dicker, der außen durch starke Eisenbänder verstärkt ist, welche man im Falle sehr großer Behälter noch durch Quersteifen verbinden kann. Da der Druck von oben nach unten zunimmt, so müssen die Eisenbänder im unteren Teile näher aneinander stehen.

Selbst aus Mauerwerk kann man Behälter für Schwefelsäure (Salzsäure, Salpetersäure) errichten. Die Ziegel, Platten oder Quadern müssen dann natürlich säurefest sein; am besten ist Volviclava (s. u. S. 569). In diesem Falle muß der S. 102 beschriebene Mörtel aus Asbest und Wasserglas angewendet werden, mit oder ohne Zumischung anderer Substanzen, wie Schwerspat u. s. w. Man darf diesen Mörtel nicht im frischen Zustande mit Wasser in Berührung bringen, welches das Wasserglas auflösen würde, wohl aber mit Luft oder mit Säure, welche sofort eine Ausscheidung von fester Kieselsäure hervorbringt und die Fugen dadurch dichtet. Zu der S. 102 gegebenen Beschreibung sei hinzugefügt, daß manche die Wasserglaslösung in konzentriertem Zustande (etwa 32° B.) anwenden, und daß man einen Zusatz von Schwerspat (zuweilen von China-Clay) gerade nur dann macht, wenn man den Kitt gelegentlich wieder entfernen will, weil er sonst allzu hart wird.

Für geschlossene Behälter für Schwefelsäure und starke Salpetersäure dient am besten Eisen (Guß- oder Schmiedeeisen); ebenso für Röhren, da wo keine Luft eindringen kann, deren Feuchtigkeit die Säure verdünnt.

Arbeit mit dem Gay-Lussacturme.

Hierbei ist hauptsächlich auf folgende Punkte zu achten. Das Gas, welches in den Turm eintritt, muß in der betreffenden Laterne deutlich rote Farbe

zeigen; dagegen muß die Austrittslaterne, hinter welcher man zweckmäßig ein weiß angestrichenes Brett anbringt, absolut farblos sein. Auch das oben aus dem Turme, resp. dem mit ihm verbundenen Schornsteine austretende Gas darf nicht, sowie es sich mit der äußeren Luft mischt, rote Dämpfe geben[1]). Ferner muß das Kammergas, ehe es in den Turm tritt, so trocken und so kalt als möglich sein, um die Absorptionssäure nicht zu verdünnen oder zu erwärmen. Zu diesem Zwecke gibt man auch schon in der letzten Kammer sehr wenig Dampf, so daß ihre Säure auf etwa 50° B. bleibt, und führt oft das Gas noch durch ein längeres Rohr oder einen Kanal, oder in einen flachen Kasten mit mehreren vertikalen Scheidewänden, worin es im Zickzack hin- und herstreichen muß. Bei diesen Vorrichtungen kann, namentlich im Sommer, noch Wasser zur äußerlichen Abkühlung zu Hilfe genommen werden; auch wird an den Boden des Kastens wohl schon konzentrierte Schwefelsäure gebracht, um die Gase zu trocknen, was dem Turm einigermaßen Arbeit vorwegnimmt.

Die zur Absorption dienende Säure muß mindestens 60° B. (71° D.) zeigen; doch ist das eben ein Minimum, welches man immer zu überschreiten suchen sollte; Säure von 61° (73° D.) absorbiert schon viel besser, solche von $61^1/_2$ oder 62° B. (74,5 bis 75,3° D.) noch besser. Wenn man irgend kann, wird man immer 62grädige Säure zur Absorption anwenden. Man wird solche Säure aus dem Gloverturme mit Leichtigkeit gewinnen können; weniger leicht aus den auf den Pyritöfen stehenden Pfannen, wo die Säure meist nur bis 60° B. (71° D.) kommt. Daß man aber, wie es Schwarzenberg vorschlug, geradezu 66grädige Säure nehmen sollte, weil diese dreimal so viel salpetrige Säure aufnimmt, als 60grädige, davon kann gar keine Rede sein; die ganz unverhältnismäßigen Mehrkosten der Konzentration von 62 auf 66° B. (75 auf 84° D.) verbieten dies entschieden.

Vor allem aber muß auch darauf gehalten werden, daß die Säure, welche zur Absorption dient, so kalt als möglich sei. In der Hitze ist die Absorption sehr unvollständig; es geht viel Salpetergas verloren und daneben entsteht schwache Nitrose. Auch ist dann die reduzierende Wirkung des Koks viel stärker (S. 198). Bornträger (Dingl. Journ. **258**, 230) verlangt gar eine Abkühlung bis auf 5°; aber dies ist natürlich praktisch nicht ausführbar. In den französischen Fabriken hält man sogar 25° für die beste Temperatur für den vorliegenden Zweck. Man muß also entweder einen sehr großen Behälter haben, in welchem die in Pfannen oder im Gloverturme konzentrierte Säure sich abkühlen kann, ehe sie für den Gay-Lussacturm verwendet wird, oder, da die Abkühlung durch die alleinige Wirkung der Abgabe der Wärme durch Ausstrahlung an die Luft sehr langsam vor sich geht, namentlich im Sommer, und in großen Fabriken ganz enorme Behälter dafür nötig sein würden, so wendet man eine spezielle Kühlvorrichtung an. Als solche findet man in

[1]) Aus Stolberg höre ich (1902), daß bei normalem Gange der Kammern die Austrittsgase an der Luft meist gelblich gefärbt sind, selbst bei nur 0,5 Proz. Verbrauch an Salpeter (auf 100 Säure von 60° B.), während umgekehrt bei hohem Salpeterverbrauch manchmal die Gase farblos abgehen. Ähnliches hat man in Ütikon beobachtet (Bildung von Stickoxydul?).

vielen Fabriken Doppelrinnen angebracht, eine äußere, mit Wasser gefüllte, und eine innere, in welcher die heiße Säure läuft. Allerdings haben solche Doppelrinnen eine unangenehme Neigung zum Aufblasen des Bodens, wenn einmal ein etwas größerer Druck an einzelnen Stellen stattfindet, weil das Blei in der Hitze von seiner ohnehin geringen Festigkeit noch mehr einbüßt. Diesem Übelstande kann man vorbeugen, wenn man verfährt, wie es

Fig. 277.



Fig. 277 andeutet, nämlich etwa alle 10 m in der Rinne ein Rohr anbringt, welches von dem Doppelboden durch die obere Rinne in die Höhe steigt und sich über deren Seite biegt; es kann dann bei stärkerem Drucke das Wasser aus dem Doppelboden heraustreten, ohne sich mit der Säure zu mischen. Auch dient das aufsteigende Rohr zum Entweichen der Luftbläschen, welche oft in dem Wasser enthalten sind und eine Stauung desselben, sowie ein Aufblasen der Rinne bewirken können.

Auf S. 500 f. der 2. Aufl. d. W. ist ein früher in englischen Fabriken gebrauchter Röhren-Kühlapparat abgebildet, der jetzt wohl wenig verwendet wird.

Eine viel einfachere, dabei aber doch vollkommen wirksame Kühlvorrichtung findet sich in den meisten deutschen Fabriken. Die Säure des Gloverturmes fließt unmittelbar aus diesem in einen cylindrischen Trog aus dickem Blei von etwa 60 cm Durchmesser und Höhe oben ein, und durch ein vom Boden desselben abgehendes und sich wieder noch oben biegendes Rohr wieder aus. In dem Troge liegt eine eng gewundene Bleischlange, durch welche fortwährend von oben eingeleitetes kaltes Wasser strömt, das sich in dem vom Boden aufsteigenden Teile der Schlange erwärmt erhebt und oben weggeleitet wird. Die Kühlung geht darin gewöhnlich bis 40° und wird durch Stehenlassen in Behältern vollendet, ließe sich aber leicht bis auf 30 bis 35° schon in dem Apparate selbst bringen. Diese Art der Kühlung ist sehr rationell, weil die oben einströmende heiße Säure mit dem oberen, heißesten Teile der Wasserschlange in Berührung kommt, während die schließlich vom Boden aus abfließende, so weit als möglich erkaltete Säure noch durch das ganze kalte Wasser in dem untersten Teile der Schlange abgekühlt wird. Auch entsteht hier kein Übelstand durch den aus der Säure sich absetzenden Schlamm, wenn man zur öfteren Beseitigung desselben ein Schlammventil im Boden des Troges anbringt, da ja die Säure durch den Trog selbst nicht durch die Schlange läuft, welche sich freilich im anderen Falle sehr leicht verstopfen würde, wenn nämlich die Säure durch die Schlange und das Wasser durch das äußere Gefäß liefe.

In großen Fabriken findet man zuweilen beide genannte Systeme miteinander verbunden. Vermutlich das beste System ist ein senkrechter Kühler, ähnlich wie er in einigen Steinkohlenteer-Destillationen zur Abkühlung von Benzoldämpfen angewendet wird (Lunge und Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, 4. Aufl., Fig. 172, S. 628). Hierbei sind zwei Cylinder oder Kästen übereinander gestellt und durch eine große Anzahl (50 bis 100) enger, senkrechter Röhren, etwa 12 mm weit und 60 cm lang, miteinander verbunden. Das Ganze steht in einem weiteren Troge, welcher mit Kühlwasser gespeist wird. Die heiße Säure läuft in den oberen Cylinder, gelangt allmählich durch die vielen Röhren, welche eine große Kühlfläche darbieten, nach

unten, steigt durch ein aus dem unteren Cylinder abgehendes Rohr wieder nach oben und fließt beinahe im Niveau des oberen Cylinders ab. Der untere Cylinder hat ein Schlammventil. Auch kann man die Säure in dem äußeren Troge und das Kühlwasser in dem inwendigen System laufen lassen.

Eine recht gute Kühlvorrichtung, die ich mehrfach gesehen habe, beschreibe ich nach mir von Dr. Stahl gegebenen Notizen. Ein Kasten von 6 m Länge, 1,5 m Breite und 15 cm Tiefe (inwendig), aus Holz mit 3 mm Blei ausgefüttert, ist durch 10 cm hohe Bleistreifen in zehn Längsrinnen von 15 cm Breite geteilt, welche an abwechselnden Enden miteinander kommunizieren und somit einen Zickzackkanal von 60 m Länge bilden. In diesem liegt ein Bleirohr von 25 bis 30 mm Weite. Die Säure läuft in der Zickzackrinne, Kühlwasser in entgegengesetzter Richtung durch das Bleirohr. Da, wo die heiße Säure eintritt, ist die Rinne durch eine zweite, lose eingelegte Rinne von dickem Blei auf etwa 1,2 m Länge geschützt. Wenn man dieses Schutzstück etwa alle sechs Monate erneuert, so hält der Apparat viele Jahre ohne Reparaturen aus. Bei den angegebenen Abmessungen kann man damit alle 24 Stunden 18 Tons Gloverturmsäure auf 30° C. abkühlen. — Eine hiermit in allen wesentlichen Stücken übereinstimmende Vorrichtung, in welcher die Säure sogar einen Weg von 300 m macht und dabei von 139 bis 149° auf 28 bis 39° abgekühlt wird, beschreibt Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 300).

Vermutlich könnte man sehr gut mittels eines Luftstromes kühlen, indem man entweder einen solchen durch die heiße Säure durchbläst, oder die Säure in einem Turme herunterlaufen läßt, in welchem durch einen Ventilator oder durch Kaminzug ein aufsteigender Luftstrom hervorgebracht wird. Bei sehr großen Säuremengen könnte freillich die Herbeischaffung der nötigen Abkühlungsluft zu teuer kommen.

Crowder (a. a. O.) bezweifelt die Notwendigkeit der Abkühlung der zur Speisung des Gay-Lussacturmes verwendeten Säure, außer wegen des Angriffes auf das Blei, auf Grund von Laboratoriumsversuchen, wonach Säure von 1,75 spez. Gew. das N_2O_3 aus Kammergasen bei 100° nicht sehr viel schlechter als bei gewöhnlicher Temperatur absorbierte. Aber seine Versuche sind doch gar nicht maßgebend zur Entscheidung der Frage; er ging nämlich nur so weit, daß 0,47 bis höchstens 0,69 Proz. N_2O_3 von der Säure aufgenommen werden. Wir wissen aber aus den Beobachtungen über die Salpetrigsäurespannung von Schwefelsäure (S. 192 ff.), daß diese mit der Menge der aufgelösten N_2O_3 sehr rasch wächst, immer aber mit steigender Temperatur bedeutend steigt. Bei dem geringen Prozentgehalte an N_2O_3, wie ihn Crowder anwendete, ist auch bei höheren Temperaturen die Nitrosespannung noch gering. In der Praxis muß man aber höhere Gehalte an N_2O_3 erzielen, wobei jede höhere Temperatur der Säure sofort sehr schädlich wirken muß. Diese in der 2. Aufl. d. W. I, S. 503 ausgesprochene Ansicht ist durch Versuche, welche auf Hasenclevers Veranlassung von Pfeiffer angestellt wurden (Chem. Ind. 1893, S. 337), vollkommen bestätigt worden. Die hohe Temperatur verhindert nicht allein die Absorption von N_2O_3, sondern zerstört sogar die stärkere Nitrose.

Unter gewöhnlichen Umständen wird man zur Absorption im Gay-Lussac-

turme mindestens die Hälfte der überhaupt produzierten Säure verwenden müssen. Man bekommt diese im Gloverturme vollständig ohne andere Kosten als die des Aufpumpens wieder; bei anderen Denitrierungsvorrichtungen kommen die Kosten des Eindampfens dazu. Häufig findet man die nötige Quantität von Absorptionssäure geringer angegeben, z. B. auf ein Drittel der Gesamtproduktion; dies ist aber in den meisten Fällen sicher ungenügend, und es muß dadurch ein großer Verlust an Salpeter entstehen. Umgekehrt lassen manche Fabriken, welche mit Gloverturm arbeiten, also abgesehen von den unbedeutenden Hebekosten gar keine Eindampfungskosten haben, ihre ganze Säuremenge mindestens täglich einmal durch den Gay-Lussacturm gehen. Dies ist auch ganz in der Ordnung. Bode berechnet in seiner Schrift über den Gloverturm (S. 49), daß man bei einem Verbrauche von 4 Tln. Salpeter oder 1,75 N_2O_3 auf 100 Tle. Säure von 66° zur Absorption desselben mindestens 56 Proz. aller gebildeten Schwefelsäure von 60° braucht, wenn man ganz gesättigte (1,75 N_2O_3 enthaltende) Nitrose darstellen wolle. So starke Nitrose erhält man aber im gewöhnlichen Betriebe nicht, und muß also erheblich mehr als 56 Proz. der erzeugten Säure durch den Gay-Lussacturm fließen lassen, wenn man nicht Salpeter verlieren will. In der Tat schicken manche Fabriken viel mehr als ihre Tagesproduktion durch den Gloverturm; doch kommt man in einigen der besten mit vier Fünfteln oder fünf Sechsteln der Tagesproduktion aus. Natürlich hängt alles von der Art des Kammerbetriebes ab. Bei dem gewöhnlichen Betriebe mit etwa 1,2 cbm Kammerraum auf 1 kg Schwefel in 24 Stunden ist die genannte Menge vollkommen genügend; aber der in Frankreich öfters angewandte Intensivbetrieb, wo nicht viel mehr als die Hälfte des erwähnten Kammerraumes vorhanden ist, kann nur mit Hilfe eines großen Umlaufes von Salpeter durchgeführt werden, und in diesem Falle muß zwei oder mehrere Male Säure, als die Tagesproduktion beträgt, durch den Gay-Lussacturm gehen. Ich kenne sogar aus erster Quelle zwei derselben Firma gehörige Fabriken, welche ihre drei- bis vierfache Tagesproduktion durch den Gay-Lussacturm schicken, und zwar bei dem gewöhnlichen Kammerraume von 1,2 cbm. Aber es scheint zweifelhaft, ob eine solche ungeheure Menge von Säure in den Türmen von Vorteil ist, wenn man die vermehrten Kosten des Pumpens und die Wirkung des Koks auf die Säure (S. 198) in Betracht zieht. Anderwärts fand ich, daß man das $1^1/_4$- bis $1^1/_2$fache der Tagesproduktion durch den Gay-Lussacturm gehen ließ u. s. f. In Griesheim (S. 533) nimmt man $^3/_4$ der Tagesproduktion; in Stolberg (Auskunft von 1902) gegen 200 Proz. der Tagesproduktion.

Nach Sorel (Fabrication etc., p. 312) wurde in einer der der Gesellschaft St. Gobain gehörigen Fabriken ein Gay-Lussacturm mit 39 000 Liter Säure von 60° B. gespeist, wenn die Kammer nur 2,75 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter in 24 Stunden machten, mit 45 000 Liter für eine Produktion von 3,0 kg, mit 52 000 Liter für eine Produktion von 3,5 kg und mit 62 000 Liter für die Intensivproduktion von 4 kg pro Kubikmeter. Dabei betrug aber in jedem Falle der Durchschnittsverbrauch an Salpeter 0,8 kg $NaNO_3$ pro 100 kg H_2SO_4 = 2,45 kg pro 100 kg verbrannten Schwefel. (Damit ver-

gleiche man die sehr ungünstigen, bei Verringerung des Kammerraumes immer steigenden Salpeterverbrauche von Davis, S. 410.)

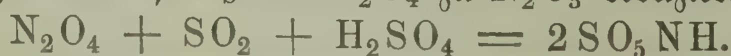
Die Nitrose, d. h. die am Fuße des Gay-Lussacturmes herauskommende Säure, soll nur etwa $^1/_2{}^0$ B. schwächer sein, als die oben aufgegebene „starke" Säure; anderenfalls ist zu viel Feuchtigkeit in den Turm gelangt. Dies gilt für den gewöhnlichen Fall, wo reichlicher Kammerraum vorhanden ist und die Schwefelsäure fast vollständig in der letzten Kammer kondensiert wird. Dann wird natürlich die immer noch in den Austrittsgasen vorhandene Feuchtigkeit von der stärkeren Säure im Gay-Lussacturme absorbiert, und die Nitrose entsprechend ein wenig schwächer. Aber bei dem französischen „Intensivbetriebe" enthält das Austrittsgas noch eine erhebliche Menge von Säure in Nebelform, welche erst im Gay-Lussacturme zurückgehalten wird und im Verein mit der zurückgehaltenen Nitrosylschwefelsäure die Nitrose etwas stärker als zum Speisen des Turmes dienende Säure macht.

Bei richtiger Behandlung soll die Nitrose nur wenig gefärbt sein (nach frischer Auffüllung mit Koks, besonders wenn dieser nicht sehr hart gebrannt ist, tritt eine stärkere Färbung ein) und nur ganz schwach nach salpetriger Säure riechen; aber beim Verdünnen mit Wasser, besonders mit warmem, soll sie lebhaft schäumen und dicke, rote Dämpfe ausgeben. In manchen Fabriken begnügt man sich wohl mit diesem rohen Kennzeichen, um die Güte der Nitrose kennen zu lernen; in allen besseren Fabriken aber unterwirft man sie einer wirklichen Laboratoriumsuntersuchung, am besten und schnellsten nach der auf S. 225 ff. beschriebenen Chamäleonmethode, hin und wieder zur Sicherheit zu ergänzen durch die nitrometrische Methode (S. 218); mit Hilfe derselben kann man von Tag zu Tage sehen, ob der Gehalt an Salpeterverbindungen zu- oder abnimmt. Im ersteren Falle wird man, bei sonst damit übereinstimmenden Kennzeichen des Kammerganges, einen Anhaltspunkt dafür bekommen, daß man etwas Salpeter abbrechen kann; im zweiten Falle aber wird man früher als auf irgend einem anderen Wege entdecken können, wenn es an Salpeter zu mangeln beginnt, und den Fehler verbessern können, ehe irgend ein Schaden dadurch geschehen ist. Jedenfalls sollte der Gehalt der Nitrose nie unter 1 Proz. N_2O_3 betragen; über $2^1/_2$ ist sie auch wieder zu stark, und liegt die Gefahr vor, daß unabsorbiertes Salpetergas entweicht, was eben durch die Farbe der zweiten Laterne kontrolliert wird. In diesem Falle muß man mehr konzentrierte Säure oben aufgeben, und, wenn Überfluß an Salpetergasen im Kammersystem ist, etwas weniger Salpeter resp. Salpetersäure verwenden. Selbstverständlich wird da, wo man mit ungewöhnlich großen Mengen von Säure im Gay-Lussacturme arbeitet (a. v. S.), der Prozentgehalt derselben an N_2O_3 weit geringer als unter gewöhnlichen Umständen sein und dann auch erheblich unter 1 Proz. sinken können.

Die Gay-Lussacsäure oder „Nitrose" ist im wesentlichen eine Auflösung von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristallen) in Schwefelsäure. Früher glaubte man, daß sie regelmäßig etwas Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) oder Salpetersäure enthalte (Winkler, Kolb, Hurter, Davis); aber diese Annahme wurde nur durch die Unvollkommenheit der früher angewendeten analytischen Methoden veranlaßt, bei denen während der Analyse selbst Salpeter-

säure gebildet wurde. Das Gegenteil, nämlich daß gewöhnliche Nitrose keine irgend in Betracht kommende Menge von Salpetersäure enthält, ist zuerst von mir nachgewiesen, und von mehreren späteren Beobachtern vollkommen bestätigt worden. Dies ist selbst dann noch der Fall, wenn, sei es absichtlich, wie bei Lunge und Naefs Versuchen, oder durch Unachtsamkeit, so viel Salpeter eingeführt worden ist, daß die letzte Kammer etwas Untersalpetersäure enthält (Chem. Ind. 1884, S. 10). Wir haben schon früher (S. 198) gesehen, daß dies unzweifelhaft der reduzierenden Wirkung der Koksfüllung im Gay-Lussacturme auf die aus den ursprünglich vorhandenen N_2O_4 gebildete Salpetersäure zuzuschreiben ist. Bei mit nicht reduzierender Füllung versehenen Türmen würde man vermutlich weit öfter salpetersäurehaltige Nitrose finden; aber bei Kokstürmen und bei der in allen deutschen und englischen, früher auch in allen französischen Fabriken üblichen Betriebsweise ist es gerade eines der Anzeichen für regelmäßigen Gang, wenn keine Salpetersäure in der Nitrose auftritt. Vermutlich ist dies doch anders bei dem französischen „Intensivbetriebe“, wo die Kammern beinahe doppelt so viel Säure als sonst machen müssen, mit Hilfe eines großen Überschusses von Salpeter, welcher aber infolge der Anwendung von entsprechend großen Gay-Lussactürmen schließlich ebensogut wie sonst wiedergewonnen wird. Bei diesem Betriebe nämlich muß notwendigerweise, wie aus den später zu erwähnenden Untersuchungen von Lunge und Naef hervorgeht, in der letzten Kammer ein großer Überschuß von Stickstofftetroxyd vorhanden sein, welcher dann doch durch den Koks nicht vollständig zu N_2O_3 reduziert werden kann, und daher wird die Nitrose jedenfalls etwas Salpetersäure enthalten.

Ein sehr eigentümlicher Irrtum hat viele Jahre lang sowohl in allen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand, als auch in den Ideen aller derer bestanden, welche sich praktisch mit der Schwefelsäurefabrikation beschäftigen und den chemischen Vorgängen dabei Aufmerksamkeit schenkten. Dies ist der schon S. 189 erwähnte Irrtum, daß das Stickstoffperoxyd, N_2O_4, nur eine „lose“ Verbindung mit Schwefelsäure von der zum Betriebe des Gay-Lussacturmes angewendeten Konzentration eingehe, und daß deshalb in dem Turme sehr wenig N_2O_4 absorbiert werde, wenn es nicht daselbst durch SO_2 zu N_2O_3 reduziert wurde. Diese irrige Annahme, in Verbindung mit dem weiteren Irrtume, daß die Salpetergase in den Kammern wesentlich aus N_2O_4 beständen, und der richtigen Bemerkung, daß die Nitrose aus dem Gay-Lussacturme nur N_2O_3 enthält, hat die Erfindung von Brivet, Lasne und Benker (Deutsch. Pat. Nr. 17154) veranlaßt, wonach in das Austrittsgas auf dem Wege von der letzten Kammer zum Gay-Lussacturme eine gewisse Menge von Kiesofengas mittels eines Dampfinjektors eingeführt wird. Der damit in das Ofengas eingeführte Überschuß von Feuchtigkeit wird mittels eines mit Gloverturmsäure gespeisten kleinen Koksturmes weggenommen, und das Gas nun mit dem Kammeraustrittsgase vor dem Eintritt in den Gay-Lussacturm gemengt. Dabei wurde angenommen, daß das N_2O_4 zu N_2O_3 reduziert würde:



$$N_2O_4 + SO_2 + H_2SO_4 = 2\,SO_5NH.$$

Das würde auch sicher eintreten, wenn merkliche Mengen von N_2O_4 in normalen Austrittsgasen vorkämen, was aber bei gewöhnlichem Betriebe nicht,

und nur bei „Intensivbetrieb" der Fall ist, wie wir eben gesehen haben. Ich habe außerdem mit Bestimmtheit nachgewiesen (Berl. Ber. 1882, S. 488), daß gar kein Boden für die jenem Patente zu Grunde liegende Ansicht besteht, vor allem für die Annahme, daß sich N_2O_4 nicht leicht und vollständig in 60 grädiger Schwefelsäure auflöse. In der Tat sind auch die ersten, günstig lautenden Berichte über jenes Patentverfahren durch spätere Berichte nicht bestätigt worden, und muß man daran festhalten, daß bei richtiger Kammerführung das erwähnte Verfahren keinen Vorteil gewährt.

Benker ist mehrmals auf Vorschläge zurückgekommen, die sich auf die angebliche Schwierigkeit, das Stickstoffperoxyd im Gay-Lussacturme zu absorbieren, gründen, indem man an irgend welchem Orte SO_2 einführen solle, um das N_2O_4 zu N_2O_3 zu reduzieren. Er scheint selbst herausgefunden zu haben, daß dies doch im Gay-Lussacturme nicht angeht, und führt daher das SO_2 in die letzte Kammer oder aber in eine besondere zu diesem Zwecke vor dem Gay-Lussac angebrachte Kammer ein (D. R.-P. Nr. 88368). Die Gasmischung muß hier sehr genau geschehen und es sei daher besser, das SO_2 nicht in Form von Röstgas aus den Kiesöfen, sondern in der einer größeren Menge von Gas aus der ersten Kammer anzuwenden, welches noch viel SO_2 enthält (D. R.-P. Nr. 91260). Der letztgenannte Vorschlag kommt augenscheinlich auf dasselbe hinaus wie die früher (S. 415) erwähnten Vorschläge zur Mischung der Gase aus verschiedenen Teilen des Kammersystems.

Das Gelingen der Arbeit mit dem Gay-Lussacturme hängt vor allem auch von richtiger Regulierung des Zuges ab. Arbeitet man mit zu wenig Zug, so wird von vornherein der Kammerbetrieb durch das fortwährende Ausblasen von Gas und durch alle die früher erwähnten dabei auftretenden Nachteile, namentlich auch durch das Verhalten des Kieses in den Öfen geschädigt werden. Aber auch der Gay-Lussacturm selbst wird dann nicht ordentlich arbeiten; denn wenn es an Sauerstoff in der letzten Kammer vor dem Austritte der Gase fehlt, so wird noch Stickoxyd vorhanden sein, welches sich nicht höher oxydieren kann, und unabsorbiert durch den Turm geht, um dann erst beim Austritt in die äußere Luft rote Dämpfe zu bilden. Daneben aber wird in diesem Falle noch Schwefeldioxyd vorhanden sein, und dies wirkt noch schlimmer, indem es auf die noch vorhandene Nitrosylschwefelsäure in der Säure, mit welcher die Koks in dem Turme getränkt sind, zersetzend wirkt und ihre Stickstoffverbindungen ebenfalls als Stickoxyd fortführt. Bei dem früher oft betonten Gehalte der Austrittsgase von 5 bis 6 Proz. Sauerstoff kann dies nicht in irgend erheblichem Maße vorkommen.

Wenn auf der anderen Seite zu viel Zug vorhanden ist, also bei armen Röstgasen, so wird das Schwefeldioxyd nicht Zeit haben, sich in den Kammern als Schwefelsäure zu kondensieren, es wird zum Teil noch in den Turm gelangen, und daselbst die eben erwähnte Zersetzung und Verlust der Nitrose hervorrufen.

In beiden Fällen wird also ganz dieselbe Erscheinung eintreten, als ob die letzte Kammer keinen Überschuß an Salpetergasen enthielte, und wenn man mit dem Salpeter zu sehr geizt, so wird man ihn in der Tat auf die eben be-

schriebene Weise erst recht verlieren, indem das Schwefeldioxyd den Stickstoff der Nitrose als Stickoxyd in die Luft jagt.

Ein solcher, natürlich ganz fehlerhafter Gang des Turmes wird sich ankündigen durch das Entweichen von roten Dämpfen aus dem Schornsteine, durch die Analyse der Nitrose, und schon durch deren Aussehen, indem die sonst ganz oder fast farblose Flüssigkeit dunkelviolett bis zur Undurchsichtigkeit wird und sich mit zahllosen kleinen Bläschen von Stickoxyd ausgefüllt findet, wobei durch Schwefelsäurebildung starke Erwärmung stattfindet (Bode, Anmerkung zu H. A. Smiths Chemie d. Schwefelfabrikation, S. 122). Das Schlimmste ist also, wenn man abwechselnd Schwefeldioxyd in den Gay-Lussacapparat gelangen läßt und wieder nicht. Es kann sich dann also abwechselnd nitrose Schwefelsäure bilden und wieder zerlegt werden; bei konstantem Zutritt von zu viel Schwefeldioxyd in den Turm kommt es aber gar nicht mehr zu einer Absorption von Salpetergasen, und in diesem Falle ist der Turm nicht mehr ein Absorptionsapparat, sondern einfach eine Fortsetzung des Kammerraumes (Bode, a. a. O. S. 124). Man sieht daraus, wie Bode mit Recht sagt, daß in diesem Falle die eine Vervollkommnung, die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure, mit Notwendigkeit die andere nach sich ziehen mußte, nämlich bessere Kondensation des Schwefeldioxyds, oder besseres Ausbringen auf den Schwefel.

Der auf diese Quelle zurückzuführende Verlust an Salpeter ist oft unterschätzt worden, besonders früher, ehe die Analysenmethoden so gut wie heute entwickelt waren; man findet sogar, daß dieselben Umstände, welche die volle Wirkung des Gay-Lussacturmes verhindern, schon dann eintreten, wenn man eine Probe der Austrittsgase behufs ihrer Untersuchung durch Absorptionsflaschen gehen läßt. Ganz sicher ist der von Jurisch u. A. bei ihren Analysen gefundene Gehalt an Salpeter in den Austrittsgasen weit unter der Wirklichkeit gewesen, was an und für sich die meisten für die angebliche Zerstörung an Salpeter im Gloverturm angeführten Gründe hinfällig macht. Nach Sorel, Fabrication etc., p. 313, hat Benker gefunden, daß der Gay-Lussacturm zuweilen zwei Drittel der Salpetergase unabsorbiert entweichen läßt, und Sorel (S. 313 und 393) stimmt dem zu, auf Grund der „Nitrosespannung" der Gay-Lussacsäure. Er fand, daß dieser unvermeidliche Verlust fast den ganzen Verlust in dem von ihm geführten Kammersystem deckte, nämlich 2,66 Proz. von den im ganzen auf 100 Schwefel verbrauchten 2,8 Proz. $NaNO_3$, so daß so zu sagen gar keine „Zerstörung" von Salpeter („chemischer Verlust") stattfand, da ja immer ein wenig Salpeter mit der fabrizierten Schwefelsäure fortgeht.

Die nie absolut vollkommene Wirkung des Gay-Lussacturmes rührt daher, daß eine Lösung von N_2O_3 oder von SO_5NH in Schwefelsäure von 60° B. schon eine gewisse Dampfspannung besitzt, wodurch von einem Luftstrome immer ein wenig N_2O_3 mitgenommen wird, wie wir S. 192 ff. gesehen haben. Auch kann doch immerhin die Berührung der Säure mit den Gasen innerhalb des Turmes nicht absolut vollkommen gemacht werden, um so mehr als die Zeitdauer, welche die Gase im Turme verweilen, sehr gering ist; nach Sorel,

S. 313, in den besten und größten Apparaten nur etwa zwei Minuten. Daher werden die Austrittsgase nie völlig frei von Säuren sein, auch nicht von nitrosen Dämpfen, und müssen regelmäßig untersucht werden, ob sie in dieser Beziehung nicht die dafür (in England sogar durch das Gesetz) gesteckten Grenzen überschreiten, wie es im nächsten Kapitel beschrieben werden wird.

Notorisch zeigen gerade in den best geführten Werken die aus dem Gay-Lussacturm direkt in die Luft austretenden Gase eine schwach orangegelbe Farbe, jedenfalls hauptsächlich herrührend von Stickoxyd, das ja im Turme nicht zurückgehalten wird und an der Luft in Stickstoffperoxyd übergeht (vergl. Fußnote zu S. 547). Die meisten Fabrikanten halten es für ein schlechtes Zeichen, wenn diese gelben Dämpfe gar nicht mehr auftreten. Das Benkersche Verfahren, welches die Tendenz zur Bildung von mehr NO durch Reduktion aus NO_2 mittels SO_2 hat, wird deshalb auch die Menge dieser gelben Dämpfe vergrößern. Natürlich bemerkt man diese viel besser, wenn die Gase gleich oben aus dem Gay-Lussacturme austreten, ohne durch einen Kamin zu gehen.

Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 303) gibt eine lange Tabelle über Durchschnittsgehalte der Kammeraustrittsgase an sauren Bestandteilen vor und hinter dem Gay-Lussacturme. Beim Eintritt in den Turm enthalten sie danach an Säuren des Schwefels und Stickstoffs, alles berechnet $= SO_3$, 7 bis 9,3, beim Austritt 2,3 bis 4,6 g pro Kubikmeter. Wenn die Eintrittsgase mehr als obigen Betrag an Säuren enthalten, so zeigt dies an, daß Schwefeldioxyd dabei ist, welches auf die Nitrose im Turme reduzierend einwirkt und Verlust an Salpeter verursacht. Im Prinzip ist dies ja richtig; aber es ist gar nicht daran zu denken, bestimmte, für alle Fälle giltige Grenzwerte aufzustellen, um so mehr, als die Gesamtacidität, welche Crowder ermittelt hat, gar nichts darüber aussagt, was das Verhältnis zwischen Schwefeldioxyd, nebelförmiger Schwefelsäure und Stickstoffsäuren ist, von denen doch nur das Schwefeldioxyd in dem angegebenen Sinne wirken kann.

Crowder bemerkte ferner ganz konstant, daß der Sauerstoffgehalt des Gases beim Austritt aus dem Turme etwas höher als beim Eintritt ist; die Unterschiede bewegen sich zwischen 0,08 und 0,54 Proz. Er will dies auf völlig unzuläßige Weise erklären, nämlich dadurch, daß infolge des Verschwindens von SO_2 im Gay-Lussacturme das Gasvolum kleiner und damit der Sauerstoffgehalt relativ größer werde; vielleicht auch durch „irgend welche Zersetzung der Stickstoffoxyde“. Er übersieht dabei, daß das Verschwinden des SO_2, also Bildung von H_2SO_4, im Gegenteil mit gleichzeitigem Verschwinden von Sauerstoff verbunden sein wird, daß ebenso auch keine Sauerstoff liefernde, sondern nur Sauerstoff verbrauchende Reaktionen von Stickstoffoxyden im Turme denkbar sind, und daß überhaupt sämtliche hier in Betracht kommende Vorgänge bei dem ungemein geringen Betrage der Säuren im Austrittsgase in seinen Gasanalysen, welche sicher in den Zehntelprozenten schon ganz ungenau waren, keineswegs zum Ausdruck kommen können. Ich bezweifle nicht, daß gerade die von Crowder abgelehnte Erklärung seiner Beobachtungen die richtige ist: daß nämlich ein wenig Luft in das Abzugsrohr aus seinem Gay-Lussacturme eingesaugt wird. Wenn man bedenkt, ein wie starkes Zughinder-

nis ein solcher Turm ist, und daß der negative Druck (die Saugkraft) hinter demselben viel größer als derjenige vor dem Eintritt in den Turm sein muß, um den Durchtritt der Gase zu erzwingen, so begreift man, daß durch die kleinsten Undichtheiten, ja zuweilen schon durch die hydraulischen Verschlüsse der Speisevorrichtung Luft in das Austrittsrohr eingesaugt werden muß.

Behandlung der aus dem Gay-Lussacturme austretenden Gase.

An manchen Orten werden diese noch durch einen kleinen Koksturm mit Wasser gewaschen, was namentlich die gelben Dämpfe zurückhält und immerhin einen kleinen Gewinn an Salpeter bringen wird, um so mehr als die Regenerierung von Salpetersäure aus Stickoxyd, Luft und Wasser durch Überschuß des letzteren sehr gefördert wird. Dazu kann ein kleiner Koks- oder Plattenturm dienen.

Viel komplizierter und kaum lohnend dürfte der Vorschlag von Mitarnowski und Benker sein (Franz. Pat. Nr. 212989; Monit. Scient. 1892, p. 17), diese Gase durch eine Lösung von Ferrisulfat gehen zu lassen, um sowohl NO als SO_2 zurückzuhalten. Ersteres soll später durch Kochen ausgetrieben und nutzbar gemacht werden, während die SO_2 in Schwefelsäure übergeht (mit der man aber wohl unter diesen Umständen nichts anfangen kann). Oder aber man soll die Gase durch eine mit granuliertem Kupfer beschickte und mit Wasser berieselte Kolonne gehen lassen, um Kupfervitriol zu bilden, also ein längst bekanntes, aber bei so verdünnten Gasen schwerlich lohnendes Verfahren.

Sorel (S. 314) berichtet von einem Vorschlage Frémys, die Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturm durch einen mit Salpetersäure gespeisten Koksturm zu leiten, den er aber mit Recht als absurd und gewiß nie auch nur versuchsweise ausgeführt bezeichnet. Man habe ja Mühe genug, alle Salpetersäure im System zurückzuhalten, statt noch neue Salpetersäure am Schlusse zuzugeben! Das beste an der Sache ist noch der von Frémy dafür erfundene Name: „tour aéronitrique“.

Anderweitige Methoden zur Wiedergewinnung des Salpeters.

Nur der Vollständigkeit wegen sei es hier erwähnt, daß mehrere andere Methoden vorgeschlagen worden sind, um die aus den Kammern entweichenden Salpetergase zu verwerten; keine einzige derselben hat je viel praktischen Wert besessen und man kann ihnen kaum historischen Wert zusprechen, da sie immer nur ganz vereinzelt ausgeführt worden sind. So hat z. B. Kuhlmann dreißig Woulffsche Flaschen angewendet, wovon die ersten zehn mit Wasser, die zweiten zehn mit einer Lösung von Baryumnitrat und die dritten zehn mit in Wasser aufgeschwemmtem Witheritmehl gefüllt waren; die aus den letzten zehn resultierende Menge wird in den zweiten zehn verwendet, wo sich Permanentweiß niederschlägt. Andere haben Kalkmilch oder Ammoniakwasser zur Absorption der sauren Dämpfe verwendet; noch andere bloßes

Wasser. Alle diese Mittel sind viel weniger vorteilhaft oder vollständig als das Gay-Lussacsche Verfahren, so daß sie mit diesem durchaus nicht konkurrieren können.

G. Wachtel (Dingl. polyt. Journ. 245, 517) wollte die Austrittsgase mittels eines Körtingschen Injektors durch eine glühende Eisen- oder Tonretorte, welche mit Eisenbohrspänen gefüllt ist, treiben. Hier sollten sich die Salpetergase zu Ammoniak reduzieren, welches dann durch Salzsäure oder Salpetersäure absorbiert werden sollte. Vermutlich hat sich niemand zu einem praktischen Versuche mit diesem merkwürdigen Vorschlage hergegeben.

Denitrierung der Nitrose.

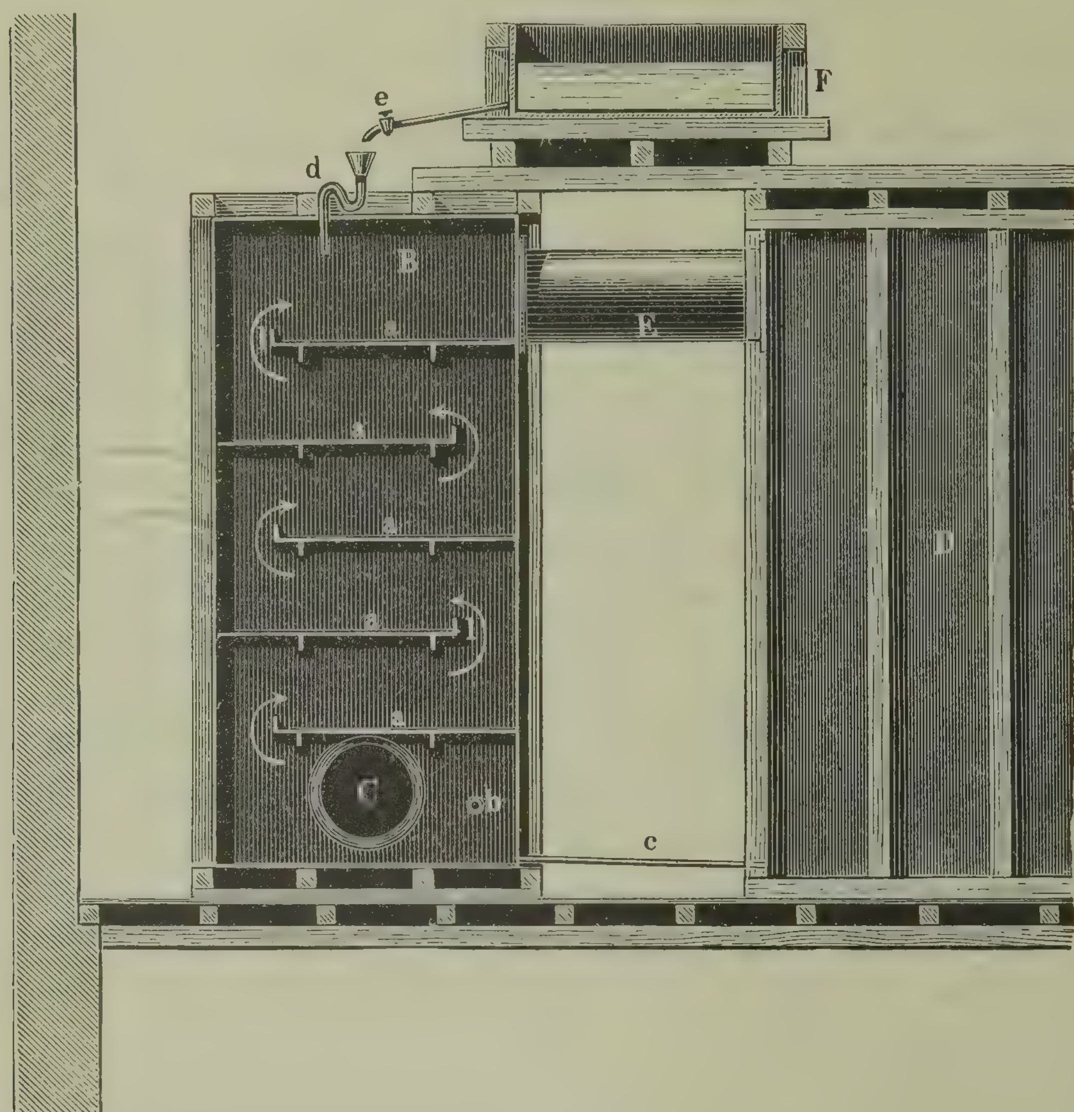
Die Operation, welche in dem Gay-Lussacturme, oder in den gleiche Funktion ausübenden Apparaten vor sich geht, und deren Endresultat die Bildung einer mit Salpeterverbindungen mehr oder weniger reich beladenen Schwefelsäure, der „Nitrose", ist, braucht als notwendige Ergänzung eine andere, durch welche die an und für sich unverwertbare Nitrose wieder in den Kammerprozeß eingeführt wird, um sowohl die von ihr absorbierten Stickstoffverbindungen wieder auszunutzen, als auch die ursprünglich zur Absorption verwendete Schwefelsäure wieder im reinen Zustande zurückzuerhalten. Es läßt sich nicht leugnen, daß Gay-Lussac seine für die Schwefelsäurefabrikation so nützlich gewordene Erfindung in diesem Punkte nicht mit genügendem Erfolge vervollständigt hat, und es ist mehr als wahrscheinlich, daß die langsame Ausbreitung seines Verfahrens, ja das gar nicht seltene Wiederaufgeben desselben, wo es schon eingeführt war, wesentlich darauf zurückzuführen sind, daß das Denitrieren der Nitrose zu große Schwierigkeiten, Kosten und Beschädigung von Apparaten verursachte. Die Erfindung des Gloverturmes, welcher alles dieses beseitigt, muß daher als fast ebenso wichtig als die des Gay-Lussacturmes angesehen werden, und in der Tat datiert die allgemeine Einführung des letzteren erst von der Zeit, als ihn die Fabrikanten mit dem Gloverturme kombinieren konnten.

Die verschiedenen Apparate zur Denitrierung der Nitrose sind von Fr. Bode in seiner im Jahre 1876 von dem Verein für Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen gekrönten Preisschrift: „Über den Gloverturm" eingehend und gründlich beschrieben und kritisiert worden, und es ist im Folgenden Bodes Preisschrift vielfach benutzt worden. Der wesentliche Inhalt derselben ist später auch in Dingl. polyt. Journ. 223 bis 225 veröffentlicht worden.

Die Methoden zur Denitrierung der Nitrose gründen sich einesteils entweder auf Verdünnung derselben mit heißem Wasser, oder mit Dampf, oder mit beiden zugleich; anderenteils auf die Wirkung des Schwefeldioxyds, meist kombiniert mit einer gewissen Verdünnung. Daß dabei die Nitrosylschwefelsäure stets zersetzt wird, sei es durch Verdünnung oder durch Einwirkung der schwefligen Säure, ist aus den früher ausführlich mitgeteilten theoretischen Untersuchungen über dieselbe zu entnehmen. Hier handelt es sich aber um die in der Praxis dazu verwendeten Apparate und Verfahrungsweisen.

Einer der ältesten Apparate findet sich in Payens Chimie industrielle, und ist daraus auch in die meisten deutschen Lehrbücher übergegangen. Man kann ihn einen „Etagenapparat“ nennen; er besteht aus einer kleinen Bleikammer, deren senkrechter Durchschnitt in Fig. 278 mit *B* bezeichnet ist. Die (Nitrose) wird zunächst in den über der Kammer aufgestellten Behälter *F* eingebracht, und gelangt aus demselben durch den Hahn *e*, welcher zur Regulierung des Abflusses dient, und durch das gebogene, oben trichterförmig erweiterte Rohr *d* in die Kammer, die mit horizontalen Bleitafeln *a* versehen ist,

Fig. 278.



über welche die Säure herabfließt. Diese Tafeln sind an drei Seiten mit dem Blei der Kammer zusammengeschmolzen, und an der vierten Seite, wo die Säure abfließt, ist ein niedriger Rand *l* aufgebogen, um eine etwa 0,1 m hohe Schicht von Flüssigkeit zurückzuhalten. Die Gase aus dem Schwefelofen strömen unmittelbar in die kleine Kammer, wenig über dem Boden derselben, durch das Rohr *C* ein, neben welchem bei *b* der erforderliche Wasserdampf zugeführt wird. Dieser zersetzt die auf den Tafeln *a* befindliche Flüssigkeit, über deren Oberfläche er hinwegstreicht, indem er mit den Gasen aufsteigt. Oben angelangt, strömt das Gasgemenge mit den entbundenen Salpetergasen durch das Rohr *E* in die große Bleikammer *D*, während die von der salpetrigen Säure befreite Schwefelsäure durch das Rohr *c* in das Bassin dieser Kammer abfließt.

Eine andere Form, aber ganz genau demselben Prinzipe entsprechend, ist der von Gay-Lussac selbst herrührende „Denitrificateur“. Es ist ein im Grundrisse quadratischer oder kreisförmiger Turm aus Bleiblech, etwas über dem Boden mit einem Roste versehen und darüber mit Koks gefüllt. Die Nitrose läuft oben durch eine Brause verteilt ein; unter dem Roste strömen die Gase der Schwefel- oder Pyritöfen ein und begegnen der herabtropfenden Nitrose; zugleich strömt entweder noch Wasserdampf besonders ein, oder die Gase werden doch vorher durch mit Wasser gefüllte Tröge geführt, wobei sie ebenfalls reichlich Wasser aufnehmen mußten.

In diesen Apparaten wirkte also die Verdünnung durch den Wasserdampf und das Schwefeldioxyd zu gleicher Zeit denitrierend ein, und die Schwefelsäure soll unten vollständig von Stickstoffverbindungen befreit ankommen, freilich so verdünnt, daß man sie nur in die Kammer fließen lassen kann. Solche Apparate sind wohl nirgends mehr am Leben zu finden, und zwar aus guten Gründen. Da die Säure in ihnen doch ebenso verdünnt wird, wie bei der Denitrierung mit heißem Wasser oder Dampf allein, so haben sie vor dieser gar keinen Vorzug, und in der Tat wurden sie auch zunächst durch die letzteren beiden Verfahren verdrängt. Dagegen haben die eben beschriebenen Apparate den Nachteil, daß sie außerordentlich wenig dauerhaft sind, wegen der starken Abnutzung des Bleies. Diese ist schon bei den Vorkammern (Tambours) ungemein stark, und selbst unter den besten Umständen, bei Anwendung des Gloverturmes und einer ganz großen ersten Kammer, auch in dieser noch so merklich, daß man sie von stärkerem Blei als die folgenden Kammern machen muß, wenn sie ebenso lange als diese dauern soll. Die Schuld daran tragen eben teilweise die Hitze der Gase, teilweise die Salpeterverbindungen selbst. Um wieviel mehr das aber in einer ganz kleinen Vorkammer, wie sie der Etagenapparat oder der Gay-Lussacsche Denitrificateur vorstellt, der Fall sein mußte, leuchtet ein. Das Schlimmste ist aber in diesen, daß der dabei immer eingeführte Wasserdampf notwendig zur Kondensation von ganz verdünnter, salpetersäurehaltiger Schwefelsäure an den Wänden des Apparates führen und das Blei dabei sehr rasch angegriffen werden mußte.

Bode macht noch auf einen anderen, sehr wichtigen Umstand aufmerksam. Bei der Kleinheit der als Etagenapparat oder Denitrificateur dienenden Kammer müssen sich Wechsel im Kammergange, in der Zusammensetzung der Röstgase, der Zufuhr des Wasserdampfes, der äußeren Lufttemperatur u. s. f. darin ungemein stärker fühlbar machen, als in einer großen Bleikammer. Es wird daher zu Zeiten eine stärkere, nitrose Schwefelsäure die Wände benetzen, während gleich darauf durch vermehrte Kondensation von Wasser dieselbe verdünnt und dann salpetersäurehaltig wird. Wie jedem Praktiker vollkommen bekannt, ist das Innere einer im Gange befindlichen Bleikammer immer mit einem weißen, schmierigen Überzuge von Bleisulfat bedeckt, welcher Säure mechanisch aufgesaugt enthält, aber zugleich das Blei vor weiterer Einwirkung schützt, bis, wenn eine Verdünnung derselben durch kondensierten Wasserdampf eintritt, sich Gase darin entwickeln, den Zusammenhang des Bleischlammes lockern und seine Abspülung bewirken, worauf das Blei einem frischen Angriffe viel mehr aus-

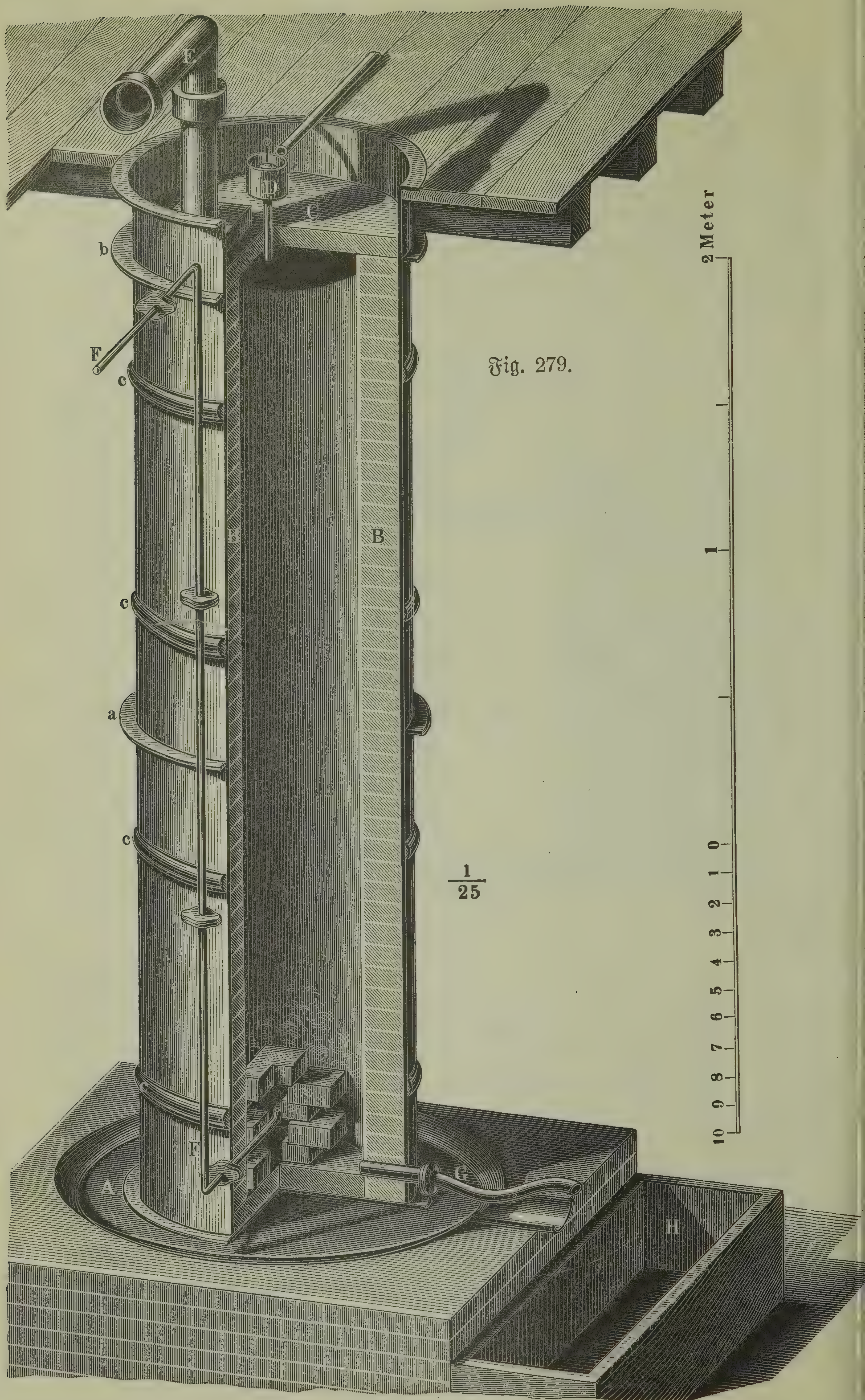
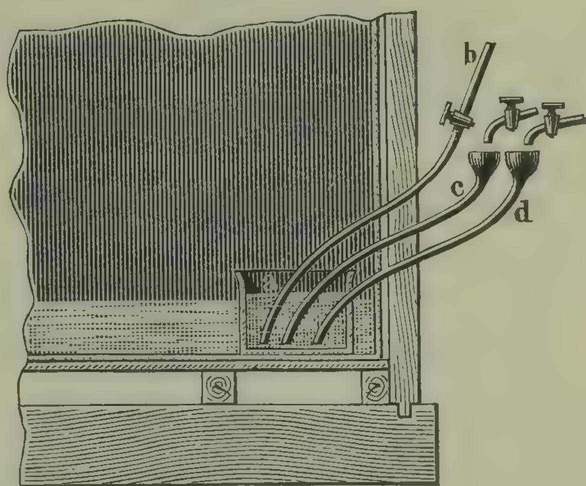


Fig. 279.

gesetzt ist. Die älteren Apparate zur Denitrierung verfielen also zu schneller Zerstörung, weil sie sich eines Zuviels in den angewendeten Mitteln, nämlich gleichzeitiger Anwendung von Schwefeldioxyd und Wasserdampf, bedienten.

In England gingen die meisten Fabrikanten darauf zur Verdünnung der Nitrose in eigenen kleinen Kästen mit Wasser und Dampf über, während man auf dem Kontinent mehr „Kochtrommeln“ und „Kaskaden“ anwendete. Die englische Einrichtung, wie sie früher sehr allgemein war und erst durch den Gloverturm verdrängt worden ist, zeigt Fig. 280. *a* ist ein Bleigefäß, etwa 30 cm hoch und 45 cm weit, welches innerhalb der Bleikammer, und zwar in der Nähe der Einströmungsöffnung für die Röstgase, steht. In dieses tauchen drei Röhren *b*, *c* und *d*, welche die Kammerwand durchbrechen und darin eingelötet sind; davon führt *b* Dampf, *c* Wasser und *d* Nitrose; die beiden letzteren enden in Trichter, in welche die Flüssigkeiten einlaufen; der Dampf kommt vom Dampfkessel. Das Gefäß *a* wird erst mit Wasser gefüllt, dieses dann durch den Dampf zum Kochen gebracht und nun Dampf, Wasser und Nitrose in solchen Verhältnissen zulaufen gelassen, daß die letztere vollkommen denitriert wird, ehe sie aus dem Kasten *a* überlaufen kann. Die Nähe des von den Kiesbrennern kommenden Gasstromes wirkt darauf, daß die entweichenden Oxyde des Stickstoffes sich sofort in die Kammer verbreiten und mit den anderen Gasen mischen, und verhindert zugleich einen Angriff des Bleies.

Fig. 280.



Vollkommener ist die auf dem Kontinente gebräuchlichere Einrichtung der Denitrierung mit Hilfe von Kaskaden ganz ähnlicher Art, wie sie für die Einführung von flüssiger Salpetersäure oben S. 454 beschrieben und abgebildet worden sind, nur mit Hinzuziehung einer Vorrichtung zur Einführung von heißem Wasser.

Die Säure soll, wenn sie unten ankommt, höchstens 51° B. (54,5° D.), besser aber nur 48° B. stark sein, um sich ihrer vollkommenen Denitrierung zu versichern; genau dasselbe gilt auch für die gleich zu beschreibenden Kochtrommeln.

Die Denitrierung mit Hilfe von Dampf allein oder mit Dampf und nur sehr wenig Wasser geschieht in den sogenannten Kochtrommeln, von denen eine der gebräuchlichsten Formen die folgende ist, welche in den Freiberger Stücken angewendet wurde, nach der Beschreibung von Schwarzenberg.

Fig. 279 (a. S. 560) stellt eine Kochtrommel im Maßstabe von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe dar. In der Zeichnung erscheint ein Stück der Wand der ganzen Höhe entlang herausgeschnitten, um das Innere des Apparates sichtbar zu machen. Dieser besteht aus einem etwa 3,5 m hohen und 0,9 m weiten Cylinder, der auf einem solide gemauerten Sockel steht. Er ist aus starken Bleitafeln an-

gefertigt und aus drei Stücken bei *a* und *b* zusammengesetzt. Der Boden *A* ist auf dieselbe Weise mit dem Cylinder vereinigt. Vier starke eiserne Reife *c* dienen zur Vermehrung der Haltbarkeit. Um die Bleiwand gegen die zerstörende Wirkung der heißen Säuren zu schützen, ist sie mit einem Futter *B* aus hart gebrannten Tonsteinen versehen, welche besonders dazu passend geformt und geschliffen sind, damit sie dicht aneinander schließen. Die Fugen werden mit feinem Tonbrei verstrichen. Oben ist die Kochtrommel mit einer Scheibe *C* aus gebranntem Ton, welche auf dem Backsteinfutter ruht, dicht geschlossen. Im Mittelpunkte derselben ist das bleierne Speiseröhrchen *D* eingesteckt, durch welches die nitrose Schwefelsäure zugeführt wird; sein Trichter ist mit einem Säureverschluß versehen. Neben dem Speiseröhrchen ist die Tonröhrenleitung *E* dicht in die Deckscheibe eingesetzt, durch welche die entwickelte salpetrige Säure in die Bleikammer geleitet wird. Zuweilen umgibt man diese Röhrenleitung mit einem Überzuge von Blei, um die Störungen, welche durch Zerspringen oder andere Beschädigungen derselben entstehen können, zu vermeiden. Der Wasserdampf wird durch das Rohr *F* in die Kochtrommel nahe über dem Boden in solcher Höhe eingeführt, daß die Mündung des Dampfrohres über der Schwefelsäure bleibt, welche sich dort ansammelt. Diese Mündung ist mit Backsteinen dergestalt umstellt und überdeckt, daß gehörige Zwischenräume für den freien Durchgang des Dampfes und der Säure bleiben. Darüber sind Quarzstücke aufgeschüttet, mit denen die Kochtrommel bis nahe unter die Decke gefüllt ist. Diese sind unten etwa von der Größe einer Faust und nehmen nach oben bis zu Nußgröße ab. Anstatt der Quarzstücke gebraucht man in einigen Fabriken Scherben von hart gebrannten Tonwaren.

Die oben einfließende nitrose Schwefelsäure sickert durch die Quarzstücke herab und wird auf diesem Wege von dem aufsteigenden Wasserdampfe zersetzt. Während die daraus entwickelten Stickstoffoxyde durch das Rohr *E* in die Bleikammer abziehen, gelangt die Schwefelsäure mit dem kondensierten Wasser verdünnt auf den Boden der Kochtrommel und fließt durch das Rohr *G* in ein Reservoir *H* ab. Das Abflußrohr ist dergestalt gebogen, daß es durch Säure, welche darin bleibt, gesperrt wird.

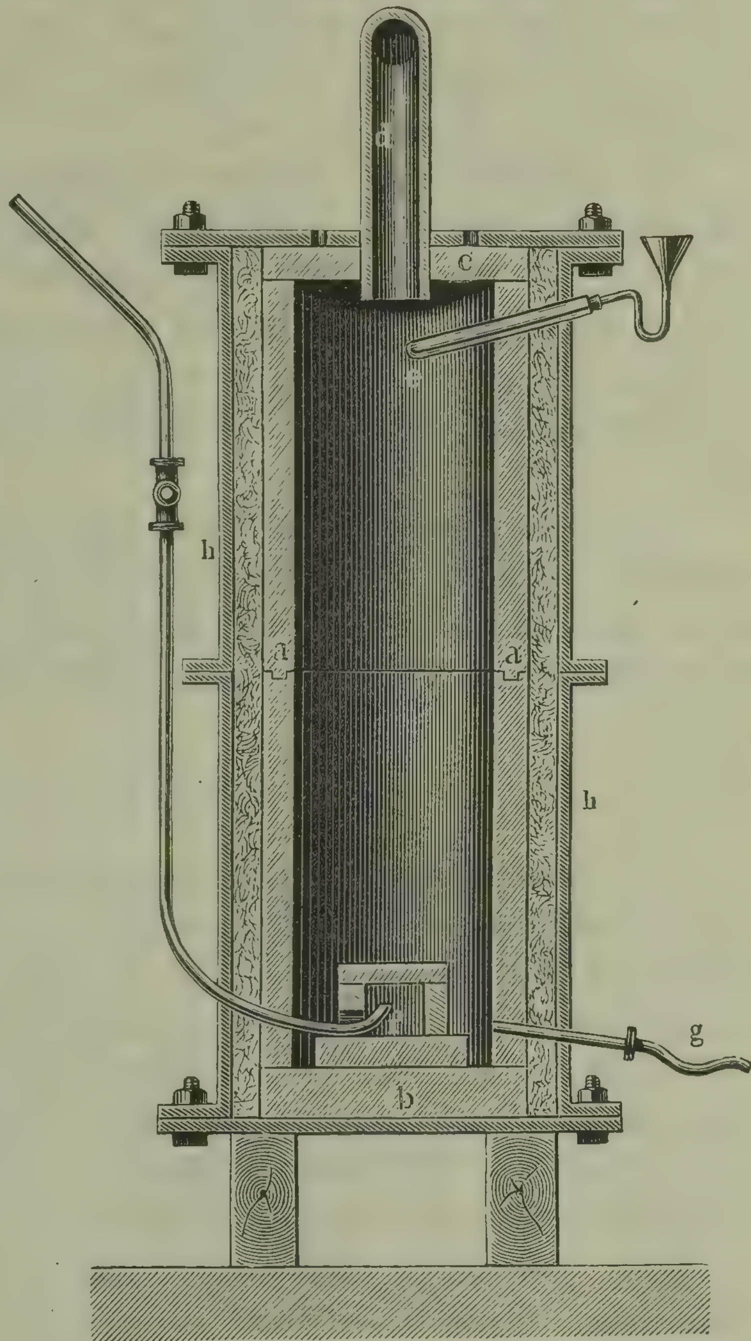
Nach Bode genügt in Freiberg eine solche Kochtrommel für ein System, welches bis zu 125 Ctr. Schwefelsäure von 66° B. (84° D.) in 24 Stunden erzeugte. Ferner bemerkt er, daß der Boden des Cylinders nicht mit dem Bleiteller *A* vereinigt ist, sondern lose in demselben steht; auch sagt er mit vollstem Rechte, daß die das Futter bildenden Tonsteine in Teer gekocht und mit Teermörtel, nicht mit feinem Ton vereinigt sein müssen. Solcher feiner Ton kann sogar nicht nur, wie Bode sagt, sich bald herauswaschen, sondern er kann leicht durch Bildung von Aluminiumsulfat aufschwellen und den Deckel des Cylinders abheben. Der Teermörtel wird aus feinem Tonmehl durch Zusammenkneten mit eingedicktem Teer dargestellt; das Ganze muß eine vollkommen homogene, plastische Masse darstellen, was man in kleinerem Maßstabe durch Schlagen mit einem Holzhammer, in größerem durch Mahlen unter einem Kollergange befördert. [Heute würde man Asbestkitt (S. 102) anwenden.]

In einer großen Fabrik bei Newcastle hatte man bis 1873 noch

eine Kochtrommel, bestehend aus einer gußeisernen Röhre, 0,9 m weit und 2,7 m hoch, ausgefüttert mit Blei, und dieses wieder mit einem Futter von nur 50 mm dicken Ziegeln, gefüllt mit Feuersteinbrocken; jetzt hat man dort Glovertürme.

Auch ohne Bleimantel erbaut man Kochtrommeln, kann aber dann unmöglich irgendwie zusammengefügtes Mauerwerk, sondern nur ganze Stücke anwenden. Bode bildet eine solche von Dr. Gilbert in Hamburg ausgeführte ab, welche in Fig. 281 veranschaulicht ist; ihr lichter Durchmesser beträgt 40 cm, ihre Höhe 4 m. Sie besteht aus zwei Gasretorten *aa*, welche an der Stoßfuge (nach Erwärmung derselben) mit Asphalt gedichtet sind. Der Boden *b* und der Deckel *c* werden von runden Schamotteplatten gebildet; in letzterem ist eine Öffnung für das Tonrohr *d* zum Abführen der Salpetergase und des überschüssigen Wasserdampfes nach der Bleikammer. Die Nitrose tritt bei *e*, der Wasserdampf bei *f* ein und die denitrierte Schwefelsäure fließt bei *g* ab. Die Retorten sind von den 13 mm starken gußeisernen Cylindern *hh* umgeben, welche untereinander und mit gußeisernen Boden- und Deckplatten verschraubt sind; der 4 cm weite, zwischen Gußeisen und Ton bleibende Zwischenraum wird mit geschmolzenem Asphalt ausgefüllt; man muß eine Sorte von möglichst hohem Schmelzpunkt nehmen. Die Trommel ist mit Quarzbrocken gefüllt; die Mündung des Dampfrohres durch lose darüber gestellte Steine geschützt. Der Apparat ist fünf Jahre ohne Anstand in Tätigkeit gewesen, und zwar für ein System, das in 24 Stunden 120 Ztr. englische Schwefelsäure erzeugte.

Fig. 281.



In anderen Fabriken macht man die Kochtrommeln viel kleiner, was jedenfalls auch genügt. In Frankreich und jetzt auch anderwärts werden regelmäßig kleine Kochtrommeln aus einem einzigen cylindrischen Stücke von Volviclava angewendet, auch für die Denitrierung von Abfallsäuren (S. 107; vergl. S. 569).

In Wurtz' Dictionnaire de Chimie III, p. 157 ist von Scheurer-Kestner eine Kochtrommel aus einem Stücke Lava von 2 m Höhe und nur 0,2 m lichtem (bei 0,6 m äußerem) Durchmesser abgebildet, welche mit Flaschenscherben gefüllt ist. Das Ganze ist mit einem Bleimantel umgeben. Eine solche Trommel genügt für ein Kammersystem von 4000 cbm, das täglich über 8000 kg H_2SO_4 produziert.

Noch 1890 fand ich in einer Hamburger Fabrik Kochtrommeln folgender Konstruktion. Ein weites Eisenrohr ist mit Ziegeln ausgekleidet; am Boden setzt es sich auf etwa 20 cm in einen Bleicylinder fort, der in eine als hydraulischer Verschluß dienende dicke Schale von gegossenem Blei eintaucht, gerade beim Eintritt des Dampfrohres. Die abfließende Säure zeigt 52° B. (56° D.) und enthält nur 0,05 Proz. N_2O_3 nebst 0,01 Proz. NO_3H, was recht günstig genannt werden muß.

Die einfachsten und billigsten Denitrifikatoren wären nach Bode Tontöpfe von etwa 250 Liter Inhalt, mit Quarzbrocken gefüllt; diese sind in der 2. Aufl. d. W. S. 516 und 517 abgebildet und beschrieben, werden aber nirgends angewendet, jedenfalls, weil sie zu wenig haltbar sind. Ich lasse auch die an demselben Orte folgende, von Bode gegebene Vergleichung der Leistungen von Kochtrommeln, Kaskaden und Tontöpfen aus, die heute kein Interesse mehr besitzt.

In Freiberg wurden noch 1902 Kochtrommeln zur Zersetzung der Nitrose angewendet, weil dort die Gase bis auf die äußere Lufttemperatur abgekühlt werden (S. 341) und hierbei ein Gloverturm nicht mehr funktionieren würde (was vielleicht zum Denitrieren doch möglich wäre, s. u.).

Der Gloverturm.

Der Apparat, welcher jetzt weit mehr angewendet wird als sämtliche übrige Denitrierungsapparate zusammengenommen, überhaupt stets, wo nicht besondere Verhältnisse dem entgegenstehen, ist der sogenannte Gloverturm, welcher mit Fug und Recht in dieses Kapitel gehört, da ihn sein Erfinder in erster Linie zum Denitrieren bestimmt hatte, obwohl er ebenso sehr als Abkühlungs- und als Konzentrierungsapparat beschrieben werden könnte. Der Gloverturm ist von John Glover in Wallsend bei Newcastle-on-Tyne erfunden worden, wo ihn der Verfasser schon im Jahre 1865 in voller und erfolgreicher Arbeit sah.

Nach persönlichen Mitteilungen von Glover an den Verfasser hatte er seinen ersten Turm schon 1859 in der Fabrik zu Washington bei Durham gebaut, und zwar aus Schamotteziegeln, und gefüllt mit einem Netzwerke aus dünnen Platten derselben Materialien. Der Turm hielt sich $1^1/_2$ Jahre und es wurde durch ihn die Richtigkeit des Prinzips erwiesen. 1861 erbaute dann Glover daselbst einen Bleiturm, und als er in demselben Jahre eine eigene Fabrik zu Wallsend gründete, baute er natürlich auch dort einen solchen Turm, welcher 1863 bis 1864 arbeitete. Auf Grund der inzwischen gewonnenen Erfahrungen erbaute nun Glover 1864 einen dritten Turm, welcher im wesentlichen derselbe ist, wie er heute fungiert. Bis dahin hatten nur die nächsten

Nachbaren den Turm ebenfalls eingeführt, wobei zu bemerken ist, daß der Erfinder ihn nicht nur nicht patentiert hatte, sondern ihn auch seinen Fachgenossen stets mit großer Liberalität zeigte und erklärte. Trotzdem beging einer oder der andere der Fabrikanten am Tyne Mißgriffe bei seiner Konstruktion als vermeintliche Verbesserungen, welche kein günstiges Resultat hatten und wenigstens an einem Orte wieder zur zeitweisen Abschaffung des Turmes führten, obwohl man ihn später wieder einführte. Erst zwischen 1868 und 1870 wurde er von sämtlichen größeren und gut geleiteten Fabriken am Tyne eingeführt. Nach Lancashire kam der Turm später, erst um 1868, nach London 1870.

Bis zum Jahre 1871 war der Turm, da nie etwas darüber veröffentlicht worden war, außerhalb einiger englischer Fachkreise ganz unbekannt, bis der Verfasser einen Aufsatz darüber in Dingl. polyt. Journ. **201**, 341 ff. veröffentlichte, und dabei dem Apparate von vornherein den Namen Gloverturm vindizierte, unter welchem er auch seitdem allgemein bekannt ist. Die bald darauf gegen den Turm als Denitrierungsapparat (seine ausgezeichneten Funktionen als Konzentrations- resp. Abkühlungsapparat sind überhaupt nie bezweifelt worden) erhobenen Einwendungen sind vollständig hinfällig geworden. Die ersten Bedenken von Bode (Dingl. polyt. Journ. **202**, 448) sind nicht nur sofort darauf von mir selbst (ebend. **202**, 532) widerlegt, sondern auch von Bode selbst später zurückgenommen worden, und Bode ist gerade einer der eifrigsten Erbauer und Verteidiger des Gloverturmes geworden. Auch die von McCulloch erhobenen Bedenken (Chem. News 1873, 27, 135) sind in derselben Zeitschrift S. 152 und 162 sowohl von Glover selbst als vom Verfasser dieses und später von Bode in seiner Preisschrift S. 5 widerlegt worden, und auch McCulloch selbst hat später, als er die Arbeit mit dem Turme praktisch kennen lernte (was vorher nicht der Fall gewesen war), seine Ansicht vollkommen geändert (Privatunterredung). Bedeutend ernsthaftere Einwürfe sind gegen den Turm von Kuhlmann (vergl. Hasenclever in Hofmanns amtlichem Bericht **1**, 174) und von Vorster (Dingl. polyt. Journ. **213**, 506, Wagners Jahrber. für 1875, S. 341) gemacht worden; nämlich auf Grund der Annahme, daß bei der Berührung von heißem Schwefeldioxyd mit Nitrose in dem Turme ein erheblicher Verlust von Salpeterverbindungen in Form von Stickoxydul oder von Stickstoff stattfinde. Es steht freilich fest, daß unter gewissen Umständen heißes Schwefeldioxyd die Stickstoffverbindungen bis zu Stickoxydul oder selbst zu Stickstoff reduziert. Aber daß solche Bedingungen im Gloverturme existieren, hat Kuhlmann schon darum nicht nachweisen können, weil er keinen solchen zur Disposition hatte, und Vorster hat ebenfalls in Beziehung auf Denitrierung nicht mit dem Turme selbst experimentiert, obwohl er an solchen anderweitige interessante Beobachtungen gemacht hat, sondern nur auf Grund von Laboratoriumsversuchen behauptet, es gingen im Gloverturme 40 bis 70 Proz. der Stickstoffverbindungen verloren. Seine Versuche waren freilich unter völlig verschiedenen Bedingungen von denen, die im Gloverturme herrschen, angestellt, und der Verfasser hat schon aus Vorsters eigenen Zahlen dessen Schlüsse über den Verlust von Salpeterverbindungen widerlegt (Dingl. polyt. Journ. **215**, 56 und **216**, 79). Er ist dann später hierauf

zurückgekommen und hat (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1432; ausführlicher in Dingl. polyt. Journ. 1877, **225**, 474) die Versuche, Angaben und Behauptungen von Kuhlmann und Vorster im einzelnen kritisch beleuchtet und widerlegt; er hat ferner durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen festgestellt, daß, wenn man dem Schwefeldioxyd einen ähnlichen Sauerstoffüberschuß beimengt, wie er in den Röstgasen enthalten ist, das Gasgemenge die Nitrose selbst bei einer Temperatur von 200° (im Gloverturme wird sie nie heißer als 130°) in der Weise zerlegt, daß man sämtliche Stickstoffverbindungen durch Absorption in konzentrierter Schwefelsäure wiedergewinnen kann. Reines, sauerstofffreies Schwefeldioxyd wirkt auf Nitrose noch nicht bei 110 bis 130°, dagegen allerdings bei 200°, in der Weise, daß etwas Stickoxydul entsteht; dies ist aber ein Fall, welcher in der Praxis gar nicht vorkommt, und es bleibt feststehen, daß im Gloverturme weder Stickoxydul noch Stickstoff in nachweisbaren Mengen gebildet wird. Die Versuche und Berechnungen des Verfassers wurden zwar von Hurter (Dingl. polyt. Journ. **227**, 465 und 563) als unrichtig angegriffen, aber von dem Verfasser (ebend. **228**, 70 und 152) durchaus gerechtfertigt. Übrigens hat Hurter schon damals zugeben müssen, daß man nach Einführung des Gloverturmes in den von ihm beobachteten Fabriken nicht mehr Salpeter als vorher verbraucht habe, und er hat später als leitender Chemiker der eine große Anzahl von Fabriken umfassenden United Alkali Company überall die Glovertürme bestehen lassen.

Wenn der Gloverturm bei der Denitrierung Stickoxyde zerstörte, so würde es doch sicher zu noch größeren Verlusten führen, daß man auch die frisch entwickelten Salpetergase durch den Turm leitet, wie dies alle englischen und viele andere Fabriken tun, oder wenn man gar die flüssige Salpetersäure hindurch laufen läßt, wie dies jetzt die meisten kontinentalen Fabriken tun. Es würde dann nicht allein 70 Proz. aus der Nitrose, sondern auch 70 Proz. von dem frischen Salpeter resp. Salpetersäure durch den Turm verloren gehen. Dies müßte sich doch wahrhaftig äußerlich bemerklich machen. Nun arbeiteten aber im Jahre 1871 von den zehn Fabriken am Tyneflusse, welche damals Glovertürme besaßen, nur drei in der Art, daß sie ihre Salpetermischung mit dem Gase besonderer Pyritöfen zersetzten und diese Gasmischung nicht durch den Gloverturm, sondern direkt in die Kammer gehen ließen. Die anderen sieben Fabriken ließen das Gas aller Kiesöfen zugleich mit allem frischen Salpetergase durch den Turm gehen, ohne mehr Salpeter zu verbrauchen als die drei ersten. Unter den drei Fabriken befand sich damals auch die des Verfassers, und derselbe empfahl auch in seiner ersten Veröffentlichung noch diese Vorsicht; aber er ging auf Grund der früheren Erfahrungen später selbst davon ab, und führte das Salpetergas zugleich mit sämtlichem Röstgase durch den Gloverturm, wobei durchaus kein Mehrverbrauch von Salpeter bemerkt wurde. Schaffner in Außig bestätigt (Privatmitteilung), daß bei Einführung sämtlicher frischer Salpetersäure (in flüssiger Form) durch den Gloverturm durchaus kein Mehrverbrauch daran stattfindet, und diese Art der Einführung ist seitdem fast ganz allgemein geworden. Man vergleiche darüber oben S. 455.

Jedenfalls steht aus den Erfahrungen der Großpraxis ganz unzweifelhaft

fest, daß bei Anwendung des Gloverturmes ganz sicher nicht mehr, sondern weniger Salpeter gebraucht wird, als beim Denitrieren mit Kochtrommeln oder Kaskaden.

Dies bezeugt vor allem der frühere Gegner des Gloverturmes, Bode, in Dingl. polyt. Journ. 237, 305 und in seiner Preisschrift S. 87, und es sind überhaupt gegenteilige Urteile von solchen, welche den Turm aus der Praxis kennen, nicht laut geworden. Der Gloverturm hat sich im Gegenteil nicht nur in England, sondern auch auf dem Kontinent allgemein verbreitet. Schon im Jahre 1875 wurde von dem Vereine für Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen eine Preisfrage über diesen Gegenstand gestellt, worin ausdrücklich „die Nützlichkeit des Gloverturmes für die meisten Fälle anerkannt" und nur seine Anwendbarkeit bei zu wenig heißen Röstgasen als zweifelhaft und der Untersuchung bedürftig hingestellt wurde. Das Resultat der Preisaufgabe war eben die so vielfach hier erwähnte Schrift Bodes „über den Gloverturm". Es gilt demnach heutzutage der Gloverturm für einen wesentlichen Teil einer gut eingerichteten Schwefelsäurefabrik, und steht darin auf gleicher Linie mit dem Gay-Lussacturme selbst. Freilich wird er den Erwartungen nicht entsprechen (und ist deshalb anfangs hier und da wieder abgeschafft worden), wenn er unrichtig oder aus unpassendem Materiale gebaut worden ist; aber das gilt doch von einem jeden in der Technik überhaupt angewendeten Apparate, und die Erfahrung der großen Mehrzahl von Fabrikanten hat vollkommen für den Gloverturm entschieden.

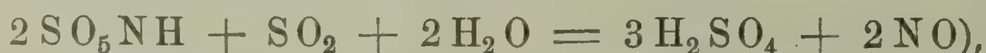
Bräuning (a. a. O. S. 140) führt gleichfalls als Erfahrung mit der größeren Anzahl von Systemen, welche zu Oker mit dem Gloverturme arbeiten, an, daß durch Einschaltung des Gloverturmes der Salpeterverbrauch infolge der vollständigen Denitrierung eher vermindert als vermehrt worden ist, also eine Reduktion der Salpetersäure zu Stickstoff oder Stickoxydul darin in erheblichem Maße nicht stattfinden kann.

Auf seinen häufigen Reisen zum Besuch vieler der besten deutschen, englischen und französischen Fabriken hat der Verfasser überall dieselbe Auskunft bekommen: daß man nämlich seit Einführung des Gloverturmes weniger Salpeter verbrauche, als früher mit dem Verdünnungsverfahren. Sehr häufig mag dies davon herrühren, daß in dem Gloverturme die Kammersäure zugleich mit denitriert wird; aber in manchen Fabriken wird die Säure der großen (resp. ersten) Kammer überhaupt gar nicht nitros gehalten, und in anderen läßt man aus verschiedenen Rücksichten nur wenig Kammersäure durch den Gloverturm laufen. Keinesfalls hat man das mindeste Recht, zu behaupten, es würde mit dem Gloverturme an sich mehr Salpeter verloren gehen, als bei dem Verdünnungsverfahren. In der Malétraschen Fabrik zu Rouen hat man z. B. vor Einführung des Gloverturmes 2 Proz., nach derselben nur 1,3 Proz. Salpeter vom Pyrit gebraucht.

Nach alledem darf man den von Jurisch (Schwefelsäurefabrikation S. 153) festgehaltenen Glauben an die zerstörende Wirkung des Gloverturmes auf die Stickstoffoxyde als das letzte Überbleibsel eines alten Aberglaubens hinstellen (vergl. S. 456).

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß Cl. Winkler 1867 (a. a. O. S. 24) in sehr bestimmter Weise die Denitrierung der Nitrose durch heißes Schwefeldioxyd vorschlug, ohne jedenfalls die mindeste Kenntnis davon zu haben, daß dieses Verfahren von Glover und anderen schon seit Jahren im Großen mit vollstem Erfolge betrieben worden war. Auch würde der von Winkler gemachte Vorschlag daran gelitten haben, daß er zugleich eine kleine Quantität Wasserdampf zuführen wollte (vergl. S. 561 oben). Dies war insoweit vollkommen richtig, als man zu einer vollkommenen Denitrierung die Nitrose ein wenig verdünnen muß; das geschieht aber nicht zweckmäßig mit Dampf, der die ohnehin hohe Temperatur noch mehr erhöhen würde, sondern mit verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure), wodurch das schädliche Übermaß von Wärme in überaus nützlicher Weise zur Konzentration der Säure und Erzeugung von Dampf aufgebraucht wird.

Funktionen des Gloverturmes. Dieser ist ein dem Gay-Lussacturme in vieler Beziehung ähnlicher, aber in mancher doch verschieden konstruierter Apparat, dessen Funktion derjenigen des Gay-Lussacturmes gerade entgegengesetzt ist. Er soll nämlich die aus dem Gay-Lussacturme unten abfließende Nitrose denitrieren, d. h. sie ihrer Stickstoffverbindungen berauben und sie wieder in denjenigen Zustand der Konzentration versetzen, in welchem sie von neuem zur Absorption der Salpetergase dienen kann. Dies ist freilich nur eine von den Funktionen des Gloverturmes, aber seine wichtigste und am meisten charakteristische. Der Turm erfüllt diese Aufgabe, indem er die Nitrose, in der Regel gemengt mit Kammersäure, in fein verteilter Form der Wirkung der heißen Röstgase aus den Kiesöfen aussetzt, deren Hitze konzentrierend auf die Schwefelsäure, und deren Schwefeldioxyd zersetzend auf die Nitrosylschwefelsäure einwirkt (nach der Gleichung:



$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO),$$

und gerade die Gleichzeitigkeit der Konzentration und der Einwirkung des Schwefeldioxyds scheint die Denitrierung ganz ungemein zu befördern. Dem Umstande, daß in dem Turme kein Niederschlag von verdünnter, salpetersäurehaltiger Säure an den Bleiwänden entstehen kann, sowie auch einer sehr zweckmäßigen Konstruktion, welche das Blei von vornherein gar nicht in direkte Berührung mit den heißen Gasen und der Nitrose kommen läßt, hat der Apparat Glovers es zu danken, daß er mit den früher (S. 561 ff.) beschriebenen Apparaten nicht auf eine Stufe gestellt werden darf, daß er nämlich, wenn er überhaupt richtig gebaut ist, viele Jahre lang im Gange bleibt und zu keinen Störungen der Fabrikation Anlaß gibt. Ferner hat er vor jenen Apparaten zwei große Vorzüge: erstens, daß er zugleich die vollkommenste und die rationellste aller Kühlvorrichtungen für die Röstgase ist; die vollkommenste, weil die heißen Gase in direkte Berührung mit abkühlender Flüssigkeit in Form eines Tropfenregens kommen, nicht von der Flüssigkeit durch eine Metallwand getrennt und etwa nur an dem Umfange des Stromes der abkühlenden Wirkung ausgesetzt sind; die rationellste, weil zur Abkühlung nicht mit Unkosten kaltes Wasser gepumpt werden muß, sondern der erzeugte Dampf gleich in der Kammer nützlich

verwendet wird. Der zweite und noch größere Vorzug des Gloverturmes ist der: daß in ihm gleichzeitig sämtliche Kammersäure auf 60 bis 62° B. konzentriert wird, ohne alle Kosten als die, welche das Heben der Säure auf den Turm verursacht, und welche namentlich dann ungemein wenig betragen, wenn man, wie es oben S. 535 angegeben worden ist, den Abzugsdampf der Luftpumpenmaschine als Kammerdampf benutzt.

Endlich wird neuerdings der Gloverturm allgemein auch dazu benutzt, die neu zuzuführende Salpetersäure ohne einen besonderen Apparat in die Kammern einzuführen, indem man sie einfach zusammen mit der Nitrose durchlaufen läßt; ehe die Säure unten ankommt, ist sie völlig denitriert, ebenso wie die Nitrose selbst. Selbst eine Lösung von Chilisalpeter hat man in dieser Weise durch den Gloverturm eingeführt, doch hat man dies als unpraktisch wieder aufgegeben (S. 461).

Konstruktion des Gloverturmes.

Das Konstruktionsprinzip des Gloverturmes ist folgendes: einen Apparat herzustellen, der vollkommen dicht gegen Flüssigkeiten und Gase, und dabei im stande ist, der Einwirkung sowohl der Hitze als auch starker Säuren im flüssigen und gasförmigen Zustande Widerstand zu leisten. Ein gasdichter Apparat wird am besten immer aus einem Metalle hergestellt werden, und dies befolgt man ja auch bei der Konstruktion der Schwefelsäurekammern. Aber Blei, das einzige hier in Frage kommende Metall, kann heißen sauren Gasen bei einer von seinem Schmelzpunkt nicht sehr weit entfernten Temperatur keinen genügenden Widerstand leisten. Irgend ein anderes säurebeständiges Material läßt sich nicht ohne Fugen herstellen, für die man keinen für den vorliegenden Fall genügend haltbaren Mörtel oder Kitt besitzt. Die Lösung der Schwierigkeit wird aber darin gefunden, daß man einen äußeren Bleimantel in der bei Kammern, Türmen u. s. w. hergebrachten Weise konstruiert, den man nun mit einer Auskleidung aus säurefesten Ziegel- oder Steinen ohne Mörtel versieht. Ein Mörtel, der doch schnell zerstört werden würde, ist für die Haltbarkeit des Baues nicht erforderlich, wenn dieser richtig angelegt ist, und die Auskleidung braucht gar nicht gasdicht zu sein, da die kleine Menge Gas, welche ihren Weg durch die Fugen finden kann, sich dabei so weit abkühlen muß, daß sie dabei keinen Schaden tun kann. Die stets relativ schlecht leitende Auskleidung kann auch nicht so viel Hitze durchlassen, um dem Blei gefährlich zu werden.

Wir kommen daher zunächst zu der Frage, was für ein Material wir zur inneren Auskleidung des Gloverturmes anwenden sollen. Unzweifelhaft das beste Material für diesen Zweck ist die Lava von Volvic, einem Dorfe bei Clermont-Ferrand, im Departement Puy-de-Dôme in Zentralfrankreich. Diese Lava, welche man in großen, beliebig bearbeitbaren Blöcken gewinnen kann, widersteht gleichzeitig den Säuren und den Temperaturwechseln besser als irgend ein anderes bisher bekannt gewordenes Material. Im Jahre 1880 wurde der Kubikmeter davon (bei Brosson, Lafilichat Frères, oder bei A. Moity, beide zu Volvic, Puy-de-Dôme) mit 60 Frcs. im verarbeiteten

Zustande bezahlt, und das Futter eines ganzen Gloverturmes von üblicher Größe stellte sich auf etwa 4500 Frcs.

Wo Volviclava zu teuer zu stehen kommt oder aus irgend einem anderen Grunde nicht verwendet werden soll oder kann, wird man säurefeste Ziegel oder Steingutware benutzen, die auch die Temperaturwechsel genügend aushalten sollen, aber nicht eigentlich „feuerfest" (Schamotte) zu sein brauchen. Keine einzige Art dieses Ziegelfutters dauert ewig und sie geben auch stets an die Säure etwas Tonerde ab, aber sie sollen doch mindestens einige Jahre aushalten, ebenso wie das unten zu beschreibende Material zum Aussetzen der Türme.

In England verwendet man meist die „blauen Ziegel", geliefert z. B. von der Buckley Brick & Till Company zu Mold in Flintshire. Die besten, als „Metalline" bezeichneten Ziegel dieser Art haben nach dem Chem. Trade Journ. **10**, 46 folgende Zusammensetzung: 63,01 SiO_2, 25,95 Al_2O_3, 6,49 Fe_2O_3, 0,75 Mn_3O_4, 0,83 CaO, 0,40 MgO, Spuren von Na_2O, 2,57 K_2O, 0,9 organische Substanz und Wasser. In Deutschland braucht man besonders die Ziegel aus den Fabriken in Bad Nauheim, Bendorf, Außig u. a. m.

Über die Herstellung von säurebeständigen Steinen für Glovertürme finden sich in der Tonindustrie-Zeitung 1890, S. 642 folgende Notizen. Ein kieselsäurereiches Material eignet sich dazu besser als ein tonerdereiches; auch soll es nicht porös, sondern möglichst dicht sein. Hat man keinen möglichst eisenfreien, sich klinkerartig brennenden Ton, so stellt man sich ein gut sinterndes, porzellanartiges Gemisch aus 25 bis 30 Tln. Feldspat, 25 bis 30 Tln. Tonsubstanz (Al_2O_3, $2\,SiO_2$, $2\,H_2O$) und 40 bis 50 Tln. Quarz her. Als „Tonsubstanz" nimmt man fetten, feuerfesten, reinen Ton. Die Masse soll bis zur Klinkerung gebrannt werden und dabei nicht zu sehr schwinden. Am besten wird der Stein noch mit einer Glasur aus 44 Gew.-Tln. Quarz, 84 Feldspat, 35 Schlämmkreide, 26 geschlämmtem Kaolin überzogen.

Wir werden nun die Konstruktionsprinzipien der einzelnen Bauteile eines Gloverturmes anführen.

Das Fundament wurde früher stets aus starken Ziegelpfeilern gemacht, oben durch ein starkes Ziegelgewölbe abgeschlossen und mit eisernen Ankern versehen. Statt des Deckgewölbes hat man neuerdings die Pfeiler auch mit Eisenbahnschienen abgedeckt; man kann sie auch selbst, statt aus Mauerwerk, aus Gußeisensäulen herstellen, was eine leichtere und zugänglichere Konstruktion ergibt.

Oben wird das Fundament mit einem etwa 3 mm starken Bleiblech abgedeckt, um beim Leckwerden des Turmbodens die Säure nicht in das Mauerwerk gelangen zu lassen, sondern seitlich abzuleiten. Man kann dieses Bleiblech auch recht gut statt nach unten, lieber nach oben schalenförmig aufbiegen und mit Auslaufrohr versehen; wenn diese Schale dann mit Wasser gefüllt erhalten wird, so trägt sie zum Schutze des inneren Bodens bei, indem sie dessen hohe Temperatur erniedrigt.

Zuweilen wird die obere Fläche des Fundamentes mit einem geschmolzenen Gemenge von Pech und Schwefel begossen, und während dieses noch warm ist,

das bleierne Schutzblech darauf gelegt. Man erreicht hierdurch einen unbedingten Schutz der eisernen Pfeiler und Träger gegen herabtropfende Säure.

Das Gerüst des Turmes wird natürlich sehr verschieden ausfallen, je nachdem dieser mit rundem oder viereckigem Querschnitt gebaut ist. Seine Konstruktion wird aus den später zu gebenden Zeichnungen erhellen. Es wird meist aus Holz gemacht, wofür sich Pitchpine am besten eignet. Sehr gut bewähren sich aber hier auch eiserne Gerüste. In beiden Fällen muß das Gerüst stark genug sein, um die zur Speisung des Turmes dienenden Säurebehälter und das leichte Dach über diesen zu tragen. Der Turm selbst besteht aus 6 mm starkem, sein Boden aus 15 mm starkem, die Laschen aus 4 mm starkem Blei. Die Seiten desselben sind ganz wie die einer Säurekammer an den Deck- und Seitenschwellen aufgehängt. Das Blei muß etwas von dem Holze abstehen, was sowohl zum Schutze des Holzes als des Bleies selbst von Wichtigkeit ist. Fig. 282 zeigt, wie bei viereckigen Türmen die Seiten zusammengefügt werden. Um nämlich Nähte an den Ecken zu vermeiden, wo sie gerade am schwächsten sein würden, und wo man sie wegen der Eckbalken *c c* auch gar nicht gut ausbessern könnte, sind zwei der Seiten aus je zwei Bleitafeln 1, 2 gemacht, welche in der Mitte zusammengeschmolzen sind und um die Ecken herumgreifen, wo dann die Bleitafeln 3 an sie angeschmolzen sind. Sämtliche Seitentafeln gehen ohne Horizontalnaht von der Decke bis zum Boden des Turmes und hängen in diesen lose hinein. Die Nähte werden außen verschmolzen.

Fig. 282.



Zuweilen werden selbst viereckige Türme nicht in dieser Weise gebaut, sondern wie runde Türme (s. u.) aus einzelnen Trommeln zusammengesetzt, wobei die höhere immer auf den nach außen trichterförmig abgebogenen Kanten der unteren sitzt. Dies geschieht namentlich dann, wenn das Blei nicht mit Laschen an einem gewöhnlichen Holzrahmen befestigt ist, sondern durch Eisen-

Fig. 283.



ringe oder dicht anliegende Holzrahmen zusammengehalten wird, welche dem Seitenschub des Futters und der Füllung Widerstand leisten sollen. Eiserne Reifen haben jedoch den Nachteil, allmählich in das Blei einzuschneiden, und dicht anliegende Holzrahmen verursachen viel schnellere Abnutzung des Bleies (S. 373).

Der Boden wird von zwei, in der Mitte verlöteten und am Rande ringsherum 30 cm aufgebogenen Bleitafeln gebildet. Da man Tafeln von 15 mm Stärke nicht auf die gewöhnliche Weise verlöten kann, so verfährt man in dieser Weise: man stößt sie stumpf aneinander, nachdem man die Ränder schief nach oben abgeschnitten und ganz blank geschabt hat, wie es Fig. 283 zeigt; in die so gebildete Naht *a* wird dann geschmolzenes und sehr überhitztes Blei gegossen;

das letztere bringt auch die Ränder von *a* zum Schmelzen, ehe es selbst erstarrt, und man befördert dies noch durch ein glühendes Eisen, so daß alles zu einem Ganzen vereinigt wird.

Eine andere Methode zur Vereinigung dicker Bleiplatten ist folgende. Man schneidet das Blei, wie in Fig. 283, erhitzt die Ränder mit einem heißen Eisen und darauf sofort mit der Lötflamme, so daß das Blei bis auf eine gewisse Tiefe schmilzt und auf den Boden des zwischen den beiden Platten gebildeten dreieckigen Kanals läuft, so daß hier eine Verbindung entsteht. Hierauf füllt man den ganzen Kanal an, indem man mittels der Lötflamme die Ränder desselben und gleichzeitig einen dicken Bleistreifen schmilzt, genau wie beim Löten horizontaler Bleinähte überhaupt.

Wie wir oben sahen, steht der Boden des Turmes am besten in einer anderen, mit Wasser gefüllten Schale. Selbst wenn man das Wasser nicht erneuert, sondern heiß werden läßt, so schützt es doch den inneren Boden gegen Überhitzung. Wenn man aber, wie es manchmal geschieht, fortwährend kaltes Wasser einlaufen läßt, so wird zugleich die unten ablaufende Säure schon etwas abgekühlt. Auch kann man den Boden in der Art kühlen, wie es die später gegebenen Zeichnungen zeigen, nämlich durch Einbau eines Netzwerkes von Luftkanälen unter dem Bleiboden.

Inwendig wird der Bleiboden durch eine Schicht von 75 mm starken säurefesten Platten geschützt; zuweilen legt man unter diese noch ein loses Bleiblech ein.

Endlich ist noch die Ablaufschnauze für die Säure zu bemerken, wo das dicke Blei der den Boden bildenden Schale umgebörtelt ist, damit die Säure hier beständig ablaufen könne, und zwar in eine Bleirinne. Diese Stelle, über welche beständig heiße Säure läuft, und welche sich nicht mit einer schützenden Schicht von Bleisulfat belegen kann, ist erfahrungsgemäß schneller Abnutzung ausgesetzt, und da eine Reparatur der Schnauze beim Gange des Turmes so gut wie unmöglich ist, so darf man nicht vernachlässigen, eine falsche Schnauze einzulegen, bestehend aus einem Bleilappen, welche dicht auf die wahre Schnauze aufgeschlagen wird; die Säure fließt jetzt über die falsche Schnauze, und wenn diese abgenutzt ist, kann sie in wenigen Minuten durch eine neue ersetzt werden.

Man kann auch statt der Schnauze einfach ein Bleirohr von etwa 30 mm etwas unterhalb des Randes des Überstandes anlöten, welches zum Abfluß der Säure dient; doch verlangt dies ungemein sorgfältige und starke Arbeit des Bleilötens, um nicht öfteren, mit einem Stillstande des Turmes verknüpften Reparaturen ausgesetzt zu sein. In Stolberg, wo überhaupt der Gloverturm gar kein „Schiff“ hat, sondern der Boden an die Seiten angelötet ist, sind zwei Abflußröhren vorhanden, damit das eine fungieren kann, wenn sich das andere verstopft u. dergl.

Die Turmdecke ist an hölzernen Querbalken oder besser Eisenschienen mittels Bleilappen aufgehängt; die Querbalken ruhen auf dem Seitengerüst. Nach der Mitte hin gibt man der Decke etwas Fall, damit die etwa aus den oberen Behältern ausleckende Säure nicht an dessen Seiten herablaufen kann, sondern durch die Säureverschlüsse in den Turm hineinläuft.

Wir kommen nun zu den Zuleitungs- und Ableitungsröhren für die Gase. Über das Ableitungsrohr ist weiter nichts zu sagen, als daß in seinem Boden sich eine kleine Leiste befindet, welche die hineinspritzende Säure zwingt, in den Turm zurückzufließen; auch läßt man das Rohr gern ein wenig gegen die Kammer zu ansteigen. Dagegen ist die Befestigung des Eintrittsrohres (welches ein wenig Fall nach dem Turme zu haben soll) in der Bleiwand keine so ganz einfache Sache, und bot anfangs große Schwierigkeiten dar. Dieses Rohr ist wohl meist von Gußeisen und hat, ausgenommen im Falle sehr armer Erze, also in der großen Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken, eine Temperatur von wenigstens 300° C. Das Blei des Turmes, da, wo es das Eisenrohr berührte, war daher sehr schnellem Verderben ausgesetzt, und dazwischen gebrachte Kitte halfen nicht viel; in den meisten Fabriken sah man etwas Gas aus dieser Fuge entweichen, und sie war sehr häufigen Reparaturen ausgesetzt. Die folgende Einrichtung jedoch hat alle diese Unannehmlichkeiten beseitigt. Das Rohr steht nämlich gar nicht in Berührung mit dem Turmblei, sondern mit einem besonderen Gußstück. Dieses letztere ist ein Ring mit zwei senkrecht zur Ringfläche stehenden Flanschen; die Metallstärke ist 25 mm, der lichte Zwischenraum zwischen den Flanschen des Ringes 0,10 m, seine ganze Höhe (mit den Flanschen) 0,20 m, sein äußerer Durchmesser 1,15 m, der innere (lichte) Durchmesser des Ringes 0,85 m; es bleibt also, da das Bleirohr außen 0,80 m hat (inwendig 0,74 m), noch eine Kittfuge von 25 mm ringsherum frei, welche mit irgend welchem sehr harten Kitt, z. B. dem gewöhnlichen Rostkitt, ausgefüllt werden kann, und man kann den Kitt beliebig fest einstemmen, was zwischen Eisen und Blei nicht der Fall wäre. Der Bleimantel des Turmes ist an der betreffenden Stelle mit einem kreisförmigen Loche versehen und daran ein aufrechter Bleiflansch gelötet, welcher auf den äußeren Teil des gußeisernen Ringes paßt; zwischen das Eisen und das Blei kommt hier gewöhnlicher Teerkitt, und ein eiserner, mit Schrauben zusammengepreßter Reif hält Blei, Kitt und Eisen dicht zusammen. Da der äußere Teil des Gußeisenrohres durch die in dem Hohlraume des Ringes zirkulierende Luft abgekühlt ist, so kann sich ihm nur ein kleiner Teil der Hitze mitteilen, welche der innere Teil desselben Ringes, immer noch abgeschwächt durch die schlechter leitende Kittschicht, empfängt, und es ist also gar keine Schwierigkeit vorhanden, das Blei auf dem Eisen zu dichten.

In der Fabrik zu Außig ist die Schwierigkeit der Dichtung dadurch vermieden, daß an das eiserne Gasleitungsrohr sich unmittelbar vor dem Gloverturme ein solches aus Gasretorten-Schamottemasse mit Flanschenverbindung anschließt, welches in das Innere des Turmes hineinragt; das Turmblei ist dann einfach durch einen angelöteten Bleiring, der das Tonrohr umfaßt, mit Teertonkitt zwischen beiden, angeschlossen; durch einen eisernen Reif mit Schraubenverbindung wird das Blei mit dem zwischenliegenden Kitt auf das Tonrohr gepreßt, und eine vollkommene Dichtung hergestellt. Bei der geringeren Wärmeleitung und der großen Wandstärke des Tonrohres gegenüber dem Gußeisen hält diese Dichtung auch ohne die oben beschriebene Luftkühlung.

Eine sehr gute Vorrichtung findet sich in Griesheim. Dort ist das von

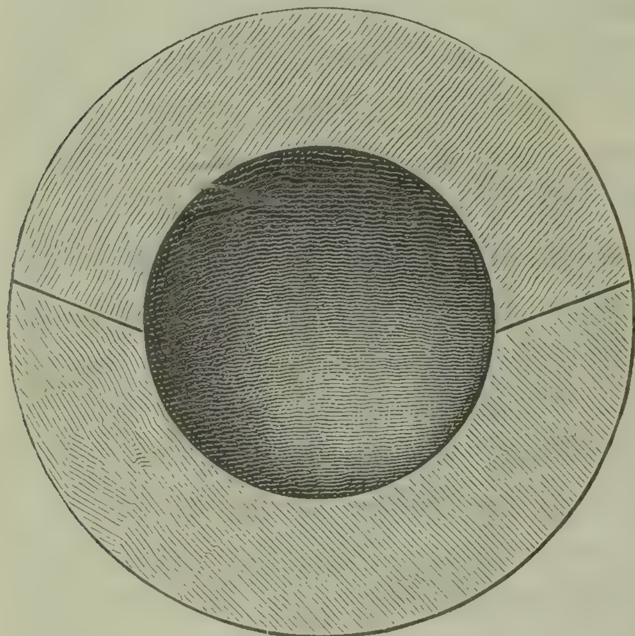
den Kiesöfen kommende Eisenrohr an seinem Ende um so viel erweitert, daß es das aus dem Turme herausragende Ende eines aus Ziegeln angefertigten kreisrunden Kanales umfaßt. Das Blei des Turmes setzt sich in ein diesen Röhrenkanal umfassendes Rohr fort, welches mit dem erweiterten Ende des Gußrohres durch Flanschenverbindung mit Asbestdichtung vereinigt ist.

An manchen Orten verbindet man Röhren aus Volviclava, in der in Fig. 284 gezeigten Weise aus zwei Hälften gefertigt; diese erfordern keine besondere Vorrichtung zum Schutze des Bleies bei der Verbindung.

Duggan (Engl. Pat. Nr. 5012, 1896) bringt für das Eintrittsrohr in den Gloverturm einen besonderen Kühlmantel an.

Die innere Auskleidung (das Futter) des Turmes wird aus den S. 269 f. beschriebenen Materialien hergestellt und ist so konstruiert, daß es zu gleicher Zeit als Unterstützung für die Aussetzkörper dient. Dies geht um so leichter an, als im unteren Teile des Turmes, wo die heißen Gase eintreten, das Futter ohnehin stärker als weiter oben sein muß, z. B. $67^1/_2$ cm rings herum bis auf eine Höhe von 1,2 m, wo das Futter auf 45 cm Dicke abnimmt und die so entstehenden Vorsprünge des unteren Futters zur Auflagerung von Rostschwellen für die Aussetzkörper dienen, was dann noch durch einen Zentralpfeiler unterstützt wird. Zuweilen wird statt solcher Steinschwellen eine Anzahl von Gurtbögen von einer Seite zur anderen gezogen, die man dann bis zu einer Horizontalebene aufmauert. Übrigens muß man diese Bögen nicht aus Gewölbeziegeln gewöhnlichen Formates, sondern zur Vermeidung zu zahlreicher Fugen aus größeren konischen Formsteinen bauen, deren Flächen so gut aufeinander passen, daß auch ohne Mörtel volle Stabilität des Gewölbes vorhanden ist. Wir haben schon S. 569 gesehen, daß im Inneren des Gloverturmes überhaupt kein Mörtel angewendet werden darf. Am besten werden alle Auskleideziegel oder Steine aufeinander geschliffen, um die Fugen auf ein Minimum zu reduzieren, was am leichtesten bei den großen Volvicblöcken angeht.

Fig. 284.



Weiter oben wird die Dicke des Futters auf 35 cm und dann auf 22 cm verringert.

Wenn das Futter eines Gloverturmes drei Jahre ohne Erneuerung aushält, ist man gewöhnlich schon zufrieden, aber bei guten Materialien kann es viel länger dauern.

Die Füllung der Glovertürme besteht in England gewöhnlich aus Feuersteinknollen, welche aus der Kreide ausgelesen und durch Waschen mit Salzsäure gereinigt werden. Dieses Material widersteht der Säure vollkommen und springt nicht in der Hitze; aber es besitzt keine große Oberfläche und ist

sehr schwer. Aus dem letzteren Grunde füllte man früher meist das oberste Drittel des Turmes mit sehr hartem Koks; aber dies hat öfters zu Unfällen durch Entzündung geführt, und außerdem wirkt auch die Säure stets, besonders im Anfange, auf den Koks ein. Die meisten Fabriken haben auf den Gebrauch von Koks verzichtet; doch kommt er noch hier und da vor.

Quarzbrocken werden auch öfters angewendet; aber viele Arten derselben zerspringen mit der Zeit und verstopfen die Gaskanäle bis zu dem Grade, daß der Zug und mithin das Ausbringen stark beeinträchtigt wird. Trotzdem verwendet Herreshoff (Engl. Pat. Nr. 1861, 1886) nichts als Quarzbrocken im Inneren des Turmes. Da man diese nicht gut in so regelmäßiger Form erhalten kann, daß sie in gewöhnlicher Art zur Ausfütterung des Turmes dienen könnten, so hält er das Futter etwa 30 cm von den Bleiwänden entfernt und füllt diesen Raum mit Quarzsand. Herreshoff behauptet, daß dieser Sand auch nach längerer Zeit nicht durch die Säure weggewaschen werde. Jedenfalls scheint sein System in Amerika viel angewendet zu werden. Sehr viel kommt natürlich auf die Qualität des Quarzes an. Falding empfiehlt Quarz von glasigem Aussehen, frei von Spaltungslinien oder Beimischungen von Schiefer oder anderen Verunreinigungen. Ein wenig frischer oder oxydierter Pyrit schadet nichts, wenn er nicht in zu großer Menge vorhanden ist.

Selbst Glasbrocken, oder alte Steinzeugkrüge für Selterswasser, deren Boden man abschlägt, hat man brauchbar gefunden. Eines der besten Materialien für den vorliegenden Zweck ist das von der Tonwarenfabrik in Bad Nauheim gelieferte. Es besteht aus fast reiner Kieselerde, ist bei heftiger Weißglut gebrannt, schneidet Glas und widersteht sowohl Temperaturwechseln wie lange anhaltender Wirkung von heißer Säure. Fütterungsziegel aus diesem Material kosten 30 Mk. die Tonne; zur Füllung des Inneren werden Cylinder von 12 bis 15 cm Höhe und 10 cm Durchmesser geliefert (zu 70 Mk. die Tonne), welche früher ohne weiteres hineingeworfen wurden. Dies ist jedoch entschieden zu verwerfen, wie wir weiter unten sehen werden; man sollte die Cylinder ganz regelrecht aufbauen. Auch die Buckley Brick & Till Co. zu Mold in Flintshire liefert solche „Ringe", die sich nach Auskunft von G. E. Davis sehr gut bewähren, wenn man den Zug richtig reguliert.

Saunders (U. St. P. No. 144928 von 1873) verwendet hohle Glaskugeln mit einer oder zwei Öffnungen.

An vielen Orten füllt man die Glovertürme einfach mit Ziegeln in der Art eines Siemensschen Regenerators. Diese Ziegel müssen natürlich säurefest sein. Blaue Ziegel aus Wales (S. 570) sind recht gut dafür; sogar manche gemeine Mauerziegel halten sich sehr gut (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 33). Aber sie werden doch stets mehr oder minder von der Säure angegriffen, und geben Eisen und Tonerde an diese ab, viel weniger als Volviclava oder Quarz.

Sowohl Ziegel, wie gewöhnliche Cylinder haben den Nachteil, daß sie die Säure und den Gasstrom nicht so gut wie dichtere Arten von Aussetzmaterial verteilen.

In Stolberg (Auskunft von 1902) hat man gefunden, daß die Schamottecylinder in Glovertürmen unter massenhafter Abscheidung von Aluminiumsulfat schnell zerstört wurden, während die aus gemahlenem Tonschiefer angefertigten säurefesten Ziegel aus dem Ruhrrevier sich besser bewährten. Besonders schädlich wirkt natürlich das beim Rösten von Blende auftretende Fluorwasserstoffgas.

Knab (Deutsch. Pat. Nr. 67085) will den ungehinderten Durchgang des Gases bewirken und Verstopfungen vermeiden, indem er in der Mitte des Turmes aus ineinander setzbaren Cylindern eine Säule bildet. In jedem solchen Cylinder werden sechs kegelförmige Rohre sternförmig eingesteckt, welche mit dem anderen Ende in das Turmfutter hineinreichen. Diese Sterne sind gegeneinander versetzt, so daß die Rohre treppenförmig liegen, und je vier Sterne eine vollständige Ausfüllung des Querschnittes bilden, indem die Rohre des fünften Sternes wieder genau über denen des ersten liegen u. s. w. Die Säure muß also schlangenförmig um die Rohre herumlaufen und auf die darunter liegenden Rohre aufspritzen. Die Rohre haben verschiedene Gefälle, um die Säure gut zu verteilen. [Solche Rohre werden vermutlich sehr bald springen und alles wird zusammenstürzen.]

Selbst wenn man eine anderweitige Aussetzung als Ziegel, also z. B. Feuersteine, Cylinder u. dergl., gewählt hat, ist es gebräuchlich, unmittelbar auf dem Roste, zur regelmäßigeren Verteilung des Gases, erst zwei lose gestellte Schichten von denselben Ziegeln anzubringen, welche zur Ausfütterung dienen. Daß man mit dem Einsetzen der Füllung ebenso systematisch und sorgfältig zu Werke gehen muß, wie bei der des Gay-Lussacturmes, ist ganz selbstverständlich.

Die gelochten Platten nach Lunge und Rohrmanns System (S. 422) eignen sich nicht gut zur Füllung eines ganzen Gloverturmes, obwohl sie die Forderung der Säurefestigkeit durchaus erfüllen. Im unteren Teile desselben würden sie zu schnell durch Flugstaub verstopft werden, und wären dort auch dem Springen zu sehr ausgesetzt. Aber man kann sie sehr gut für die obere Hälfte des Turmes verwenden, indem man die untere mit hochkantig gestellten Ziegeln oder etwas der Art füllt. Dies vermeidet einen zuweilen den Nauheimer Cylindern gemachten Vorwurf, daß nämlich infolge von deren verhältnismäßig großen Dimensionen die Gase nicht genügend mit der Säure in Berührung kommen und die Denitrierung daher nicht ganz vollkommen ist.

Sehr gut bewährt haben sich die eben erwähnten Platten in einem Falle, wo es darauf ankam, die Denitrierung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, um nicht durch das gleichzeitig vorhandene Ammoniak Verlust zu erleiden (vergl. weiter unten). Man setzte ein kleines Türmchen des Lunge-Rohrmannschen Systems mit nur 13 Lagen von Platten übereinander auf den Gloverturm, mit der Wirkung, daß die Gase aus diesem mit 90° Wärme in den Plattenturm eintreten und noch mit 60° austreten. Trotz dieses geringen Temperaturunterschiedes und der kleinen Dimensionen des Türmchens wird darin 80 Proz. der Denitrierungsarbeit geleistet, und ist dadurch der Beweis erbracht, daß jenes System sich auch für diese Arbeit vorzüglich eignet, wenn der Flugstaub nicht in Frage kommt.

Lüty (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 645) gibt an, daß in Deutschland die Füllung von Glovertürmen mit Quarz vollständig verdrängt worden sei, zuerst durch säurefeste Steine oder Platten, dann seit 1880 durch Cylinder (S. 515). Bei Quarzfüllung bleibt nur 12 bis 15 Proz. (nach Eintreten von Verschlammung nur 10 Proz.) Raum für das Gas, bei Ziegeln etwa 35 Proz., bei Cylindern bis 58 Proz. Horizontale Berührungsflächen leisten viel weniger als vertikale, wenn sie beständig mit frischer Säure berieselt werden. Daher haben auch Ziegel oder Platten nicht die gewünschte Leistung ergeben, so wenig wie die Bettenhauser „Verteilungskegel“, Fig. 285 und 286. Aber auch die Cylinderfüllung hat volle Enttäuschung zur Folge gehabt. Dies ist leicht verständlich, wenn die Cylinder glasiert sind, oder wenn sie so eingesetzt sind, daß sich ein System von geraden Röhren ergibt. Lüty empfiehlt Cylinder von 160 mm Durchmesser, 120 mm Höhe und 20 mm Wandstärke, mit rauher Oberfläche, und so gestellt, daß ein Cylinder immer auf der Mitte von drei anderen steht, wie es Fig. 287 u. 288 zeigt[1]). Sie sollten aus wirklich säurefestem, gesintertem Material bestehen, nicht nur eine doch nur kurze Zeit aushaltende Glasur besitzen. Selbst das beste Material wird allerdings keine allzu schlechte Behandlung vertragen, insbesondere Ausspülen mit kaltem Wasser bei einer Innentemperatur von 200°. Man sollte vielmehr entweder zur Ausspülung warmes Wasser oder warme Säure nehmen, oder aber den Turm einige Zeit abkühlen lassen. Wenn ein Turm wegen Kammerreparaturen abgestellt werden muß, so sollte man den Eintritt von Luft sorgfältig abhalten, weil sonst die Luftfeuchtigkeit die von den Cylindern aufgesaugte Säure verdünnt und die Cylinder durch Volumvermehrung allmählich zum Zerfallen bringt, selbst wenn kein chemischer Angriff stattgefunden hat. Man sollte deshalb auch keinesfalls den Turm beim Beginn der Stillstandsperiode mit Wasser ausspülen.

Fig. 286.

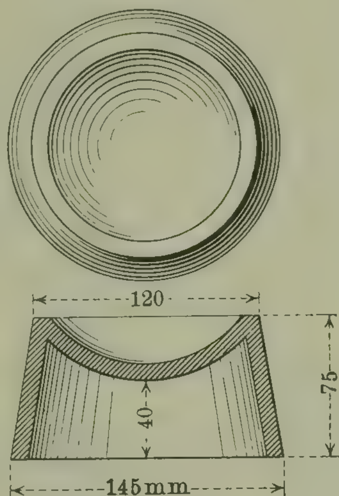
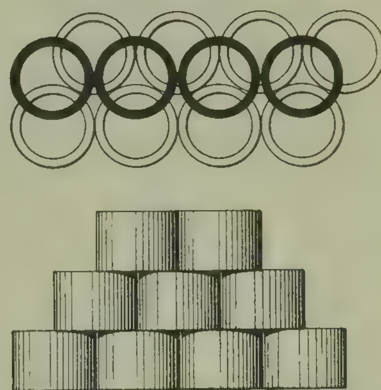


Fig. 285.

Fig. 288.



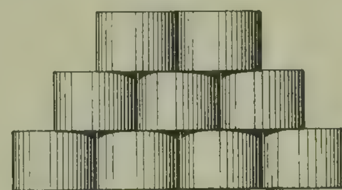


Fig. 287.

Eine Zeitlang wurden in den deutschen Fabriken Cylinder mit großer Vorliebe allgemein angewendet, sowohl für Gay-Lussactürme wie für Glovertürme. Man ist aber an vielen Orten davon zurückgekommen, weil sie doch keine sehr großen Berührungsflächen zwischen Gasen und Säure geben und man daher die Türme sehr weit und hoch machen mußte. Dies wird großenteils durch die von Niedenführ nach dem Prinzip von Lunge und Rohrmanns Platten ausgebildeten Füllkörpern, Fig. 289, 290, 291 und 292 (a. f. S.), vermieden.

---

[1]) Niedenführ zieht dem ganz entschieden die in Fig. 299, S. 584 gezeigte Stellung vor, wobei jeder Cylinder auf den Durchschnittslinien von vier anderen steht.

Hier wird die Säure auf der Oberfläche in dünner Schicht zurückgehalten und breitet sich beim Heruntertropfen immer wieder auf neue Flächen aus, ohne Gefahr der Verstopfung der Löcher oder des Springens, wie es bei den eigentlichen „Platten“ zu befürchten wäre.

In Oker hat man 1900 die Quarzfüllung der Glovertürme zum Teil durch die eben beschriebenen Niedenführschen Körper ersetzt, zum Teil durch Schalen, und zwar, nach direkten Nachrichten aus 1902, mit bestem Erfolge für die Denitrierung und Konzentration der Säure. Die letztere kommt unten mit 150 bis 160°, die Gase oben mit 75 bis 80° C. heraus. Die Türme empfangen jährlich 21 590 Tons Nitrose von 60° B. und 11 395 Tons

Fig. 289.

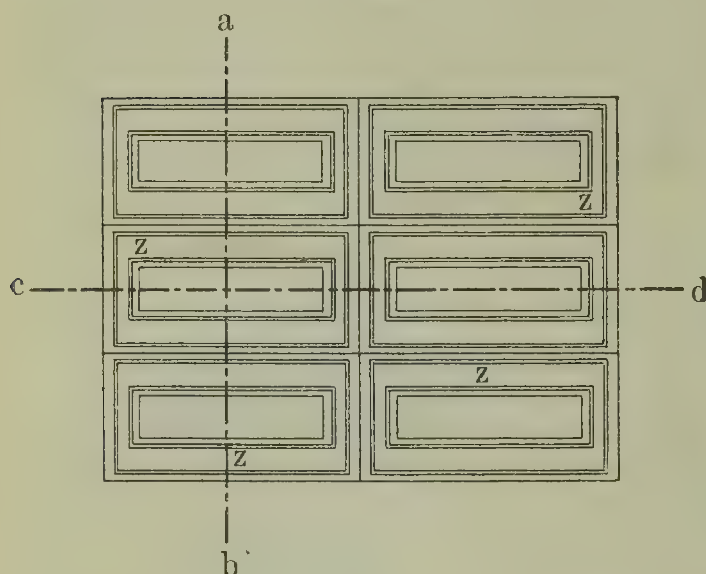
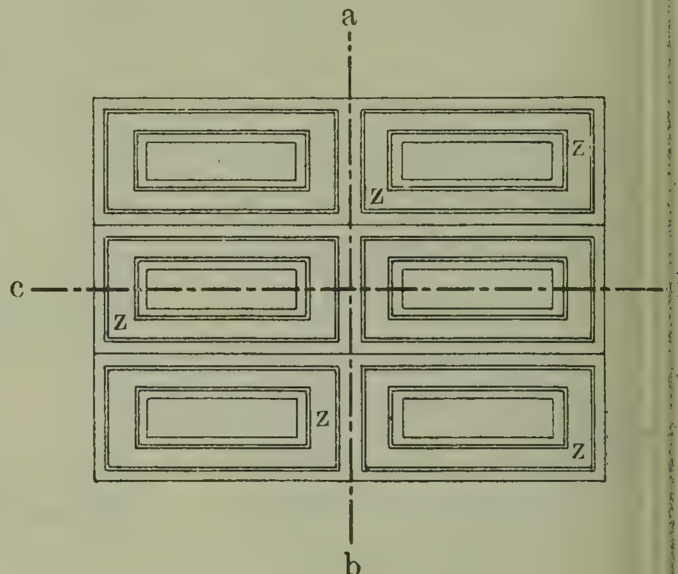


Fig. 290.



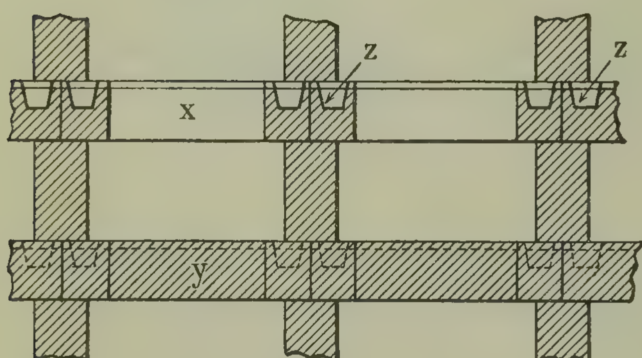


Fig. 291.

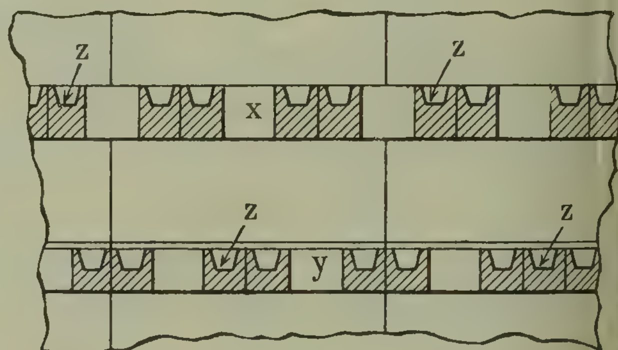


Fig. 292.

Kammersäure von 50° B. Einige der Kammersysteme haben zwei oder drei parallel geschaltete Glovertürme, 5,13 bis 6,42 m hoch und 1,75 bis 2,28 m im Quadrat; System Nr. V hat einen Turm von 3 × 3 × 10 m.

In manchen Fällen zieht man es vor, den Turm nicht ganz bis oben hin zu füllen, wenn nämlich die Gase dadurch zu sehr abgekühlt werden; es könnte sich dann sogar ein Teil des unten entbundenen Wasserdampfes oben wieder kondensieren und somit der Konzentration geschadet werden. Die Temperatur der abziehenden Gase darf keinesfalls unter 50° sein, und man kann ganz gut auf 60 bis 75° gehen. Wenn man aber eine zu große Abkühlung durch Leerlassen des oberen Teiles des Turmes vermeiden muß, so kann man überhaupt diesen oberen Teil ganz fortlassen und den Turm um so viel niedriger machen. In der Tat ziehen manche Fabrikanten niedrigere Türme, von

5,5 bis 6 m Höhe, den höheren vor. Dies wird natürlich davon abhängen müssen, wie heiß die Gase in den Turm gelangen, also was für Erze man brennt, ob man Staubkammern anlegen muß, wie weit der Weg von den Pyritöfen zum Turme ist u. s. w. Nach allen darüber gesammelten Notizen scheint die richtige Höhe eines Gloverturmes unter gewöhnlichen Umständen 7 bis 8 m zu sein. In einer Fabrik, wo zwei Glovertürme vorhanden sind, einer von 7,2 und ein anderer von 10,8 m Höhe, fand man, daß der höhere nicht mehr Arbeit als der niedrigere tat, so daß die Kosten der Extrahöhe weggeworfen waren.

Die Verteilung der Säuren auf dem Gloverturm geschieht genau, wie es S. 522 ff. für den Gay-Lussacturm angegeben ist, entweder durch Reaktionsräder oder durch unbewegliche Überläufe. Reaktionsräder von abweichenden Konstruktionen sind in der 1. Aufl. d. W., I, S. 410 und in der 2. Aufl., I, S. 534 abgebildet und beschrieben.

Bei sehr großen Türmen verwendet man am besten mehrere, über die Turmdecke hinüberlaufende Rinnen mit Überläufen auf beiden Seiten, von denen jeder mittels eines Rohres mit einem Säureverschluß auf der Turmdecke kommuniziert. Dieser Apparat ist weiter unten bei der Niedenführschen Konstruktion des Gloverturmes zu sehen; sein Prinzip ist genau dasselbe wie das der auf S. 525 gezeigten Konstruktion.

Die Regulierung der Säurespeisung geschieht für den Gloverturm entweder ganz von der Hand, oder mittels der S. 528 ff. gezeigten Apparate. Vorrichtungen für unbedingt gleichmäßigen Zufluß wären hier nicht am Ort, da die Verhältnisse zwischen Nitrose und Kammersäure variieren und je nach dem Konzentrations- und Denitrierungszustande der unten ablaufenden Säure abgeändert werden müssen.

Der von mir selbst erbaute und in der 1. und 2. Aufl. d. W. abgebildete und beschriebene Gloverturm hatte einen Kubikinhalt von 2,7 × 2,7 × 9 m, also = 65,61 cbm, innerhalb des Bleies gemessen, also ganz ohne Berücksichtigung der Auskleidung des Raumes unter dem Gewölbe u. s. w., bei einem täglichen Verbrauche von 9100 kg Pyrit von 48 Proz. Schwefel = 4368 kg Schwefel. Dies macht für je 1000 kg täglich verbranntem Schwefel fast genau 15 cbm Inhalt des Turmes, und diese Zahl darf man als im allgemeinen zutreffend ansehen; eher mutet man jetzt, bei wirksamerer Auskleidung, den Türmen eine etwas größere Leistung zu (vergl. S. 585). In den Fabriken der Gesellschaft von St. Gobain nimmt der wirkliche Arbeitsraum, d. h. der von der Füllung eingenommene Raum der Glovertürme 2 bis 4,5 cbm pro Ton Pyrit ein, also etwa 4 bis 9 cbm pro Ton Schwefel; da der Arbeitsraum ungefähr die Hälfte des Gesamtraumes innerhalb des Bleies beträgt, so kommt der höhere Betrag der St. Gobain-Fabriken dem oben als maßgebend angeführten sehr nahe.

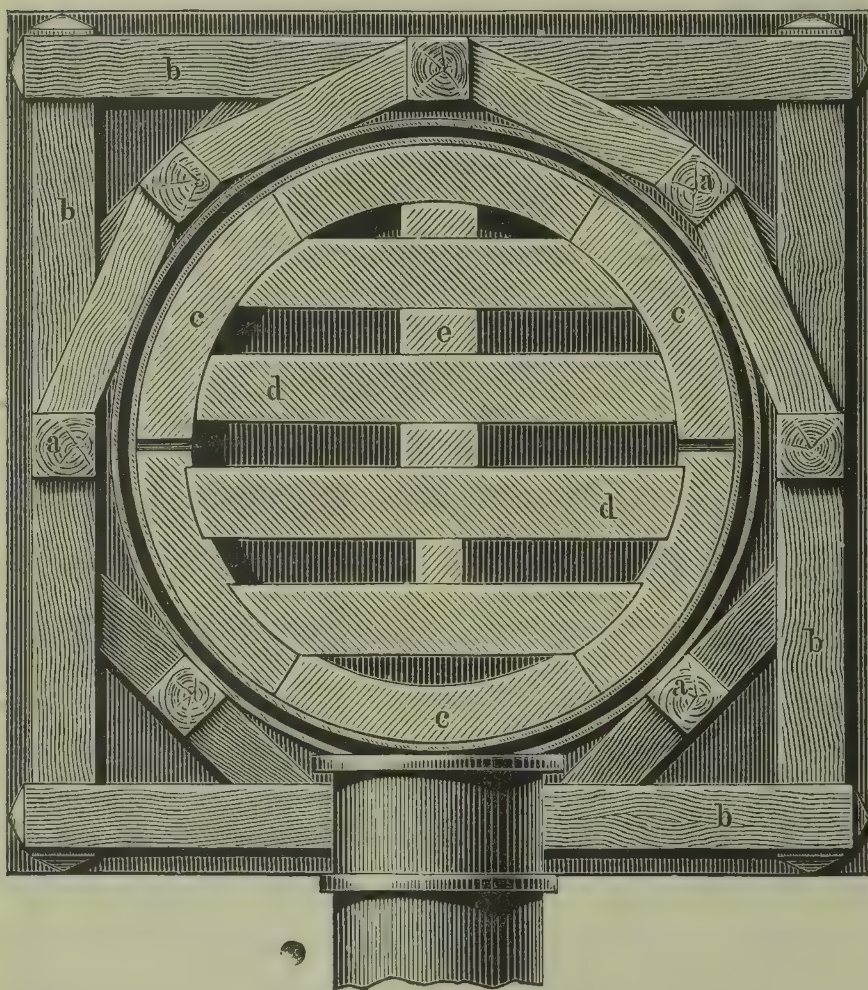
Beschreibung des Gloverturmes im Ganzen.

In den früheren Auflagen dieses Werkes (2. Aufl., I, S. 524 ff.) hatte ich die vollständigen Konstruktionszeichnungen und Beschreibung eines Glover-

turmes gegeben, wie sie um das Jahr 1870 und die darauf folgenden in England gebaut worden, und womit ich selbst eine Reihe von Jahren gearbeitet habe. Viele Türme sind in allen Ländern nach diesen Zeichnungen errichtet und betrieben worden, aber ich gebe sie jetzt nicht mehr wieder, da sie doch als veraltet anzusehen sind, um lieber anstatt derselben die mir freundlichst von Herrn Niedenführ zur Verfügung gestellten Zeichnungen eines dem heutigen Stande der Technik entsprechenden Turmes zu liefern. Vorher werde ich jedoch einige anderweitig in der neueren Literatur zu findende Beschreibungen erwähnen.

Statt des anfangs allenthalben angewendeten viereckigen Querschnittes der Glovertürme sind späterhin an vielen Orten runde Türme in Gebrauch gekommen. Wenn sie mit Ziegeln ausgefüttert werden, so werden diese als Vieleck angeordnet, wenn man nicht passende Formziegel für einen Rundbau anwenden will. In Frankreich sind sie gewöhnlich mit großen, der Rundung entsprechend geschnittenen Blöcken von Volviclava gefüttert, welche natürlich ohne Mörtel aufeinander gestellt werden und schon für sich einen soliden Turm bilden, der von dem Bleimantel ganz unabhängig ist. Fig. 293 (aus Frémys Encyclopédie chimique [1] V, 188) gibt einen Horizontalschnitt eines dieser runden Türme, welcher für ein Kammersystem von etwa 4600 cbm dient. Er ist 2,5 m weit und 7 m hoch und ruht auf einem in Zementmörtel gelegten Mauerklotz, welcher oben durch ein Bleiblech von 3 mm Dicke gegen die Säure geschützt ist. Auf diesem sind acht hölzerne Ständer, *a a*, errichtet, welche unten und oben in achteckige wagerechte Rahmen eingezapft sind. Die Ständer haben 0,25 bis 0,30 m Seite und werden durch zwei Reihen von Querrahmen, *b b*, zusammengehalten, welche mit Schraubenbolzen verankert sind. Die Bleilaschen sind an die senkrechten Ständer angenagelt. Der Bleimantel besteht aus vier Trommeln, welche an Ort und Stelle zusammengelötet werden; die beiden untersten derselben haben eine Bleistärke von 11 mm, die dritte 8 mm, die vierte 6 mm. Die oberste Trommel ist an der Oberkante nach innen umgebörtelt, um mit der Decke verlötet zu

Fig. 293.



werden, welche mittels Bleilaschen an fünf auf dem oberen Holzrahmen liegenden Eisenbahnschienen aufgehängt ist. Bis alle Bleitrommeln an ihrem Platze sind, werden nur fünf von den acht Ständern aufgestellt, um Raum zur Arbeit zu gewinnen; die drei übrigen werden zuletzt eingesetzt. Jede Trommel ist an der Oberkante etwas nach außen aufgetrieben, um einen Sitz für die nächst höhere Trommel zu gewähren; die Fuge wird dann mit geschmolzenem Blei ausgefüllt. Während die Trommeln gehoben und auf ihren Platz gestellt werden, läßt man sie auf dem Holzcylinder, auf dem sie gemacht worden sind. Nur die drei ersten Trommeln erhalten die oben beschriebene Lavafütterung; die vierte braucht keine solche, da die Hitze der Gase hier nicht mehr stark genug ist, um dem Blei zu schaden. Im Ganzen sind 18 Lavablöcke, *cc*, vorhanden, nämlich drei den Bleitrommeln entsprechende Schichten von je sechs Stück mit abwechselnd verlaufenden (gebrochenen) Fugen; sie sind alle 25 bis 30 cm dick. (In Salindres sind die Lavablöcke nicht von gleichmäßiger Dicke, sondern 45 cm am Boden, 30 cm mitten, 20 cm oben.) Die Fugen werden so eng als möglich gemacht. Der Rost besteht aus vier oder fünf Lavaschwellen *dd*, wie aus der Zeichnung ersichtlich; sie werden zuweilen in der Mitte durch eine dünne Mauer *e* unterstützt.

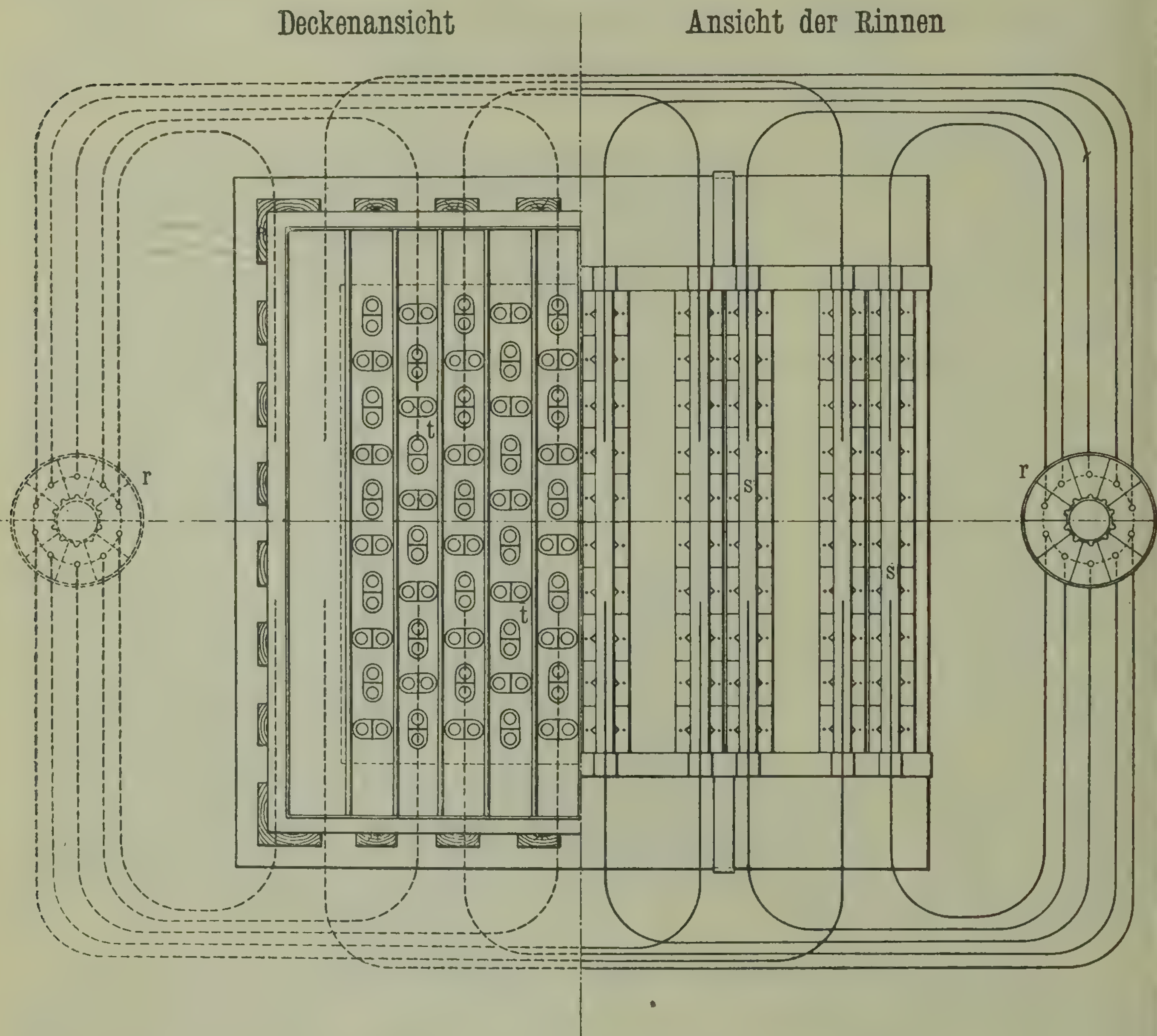
Die kreisrunden Glovertürme haben vor den viereckigen den Vorteil, daß sie für einen gegebenen Kubikinhalt weniger Blei erfordern und daß das Blei weniger leidet, als wenn es in scharfen Ecken gebogen werden muß. Aber auf der anderen Seite muß man die größeren Kosten der kreisförmigen Ausfütterung berücksichtigen.

Benker (Mitteilung aus dem Jahre 1902) baut Glovertürme aus Volviclava mit Bleimantel, die schon 20 Jahre stehen und voraussichtlich ebenso lange weiter funktionieren werden. Er hat auch Türme ohne Bleimantel konstruiert, die einfacher und billiger sind, über deren Dauer aber noch nichts zu sagen ist. Er stellt die Türme so hoch, daß das Eintrittsrohr höher als die Staubkammer der Kiesöfen liegt und leicht alle Monate gereinigt werden kann. Auch die Roste sind aus Volvicsteinen, häufig auch die Füllung, die dann Brocken bis zu Kindskopfgröße bildet. Eine Verstopfung kommt selbst bei Berieselung mit 60 bis 70 cbm starker Säure in 24 Stunden niemals vor.

Lüty (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 649) gibt Zeichnungen eines 3 m weiten Gloverturmes. Der Boden wird durch eine doppelte Schicht von säurefesten Plättchen, 200 × 200 × 70 mm, geschützt. Die Seitenwände sind bis zur unteren Kante des Rostes mit Radialsteinen von 360 mm Länge bekleidet, die am Blei anliegen. Im Inneren bleibt ein Raum von 2,280 m Durchmesser. In die Wandverkleidung baut man gleich das Einlaßstück für die Gase ein, das aus vier großen Formsteinen besteht und die gleiche Stärke wie die Wandverkleidung hat. In das Einlaßstück mündet das Gaszuleitungsrohr aus säurefestem Material, das an der dem Turm abgewendeten Seite mittels Mutterschrauben mit der eisernen Gaszuleitung verbunden wird. Auf dem Boden stehen Säulen, 200 × 200 mm, 1,400 m hoch, die zusammen mit der Wandverkleidung den aus 120 mm dicken, 500 mm hohen Platten bestehenden Rost tragen. Um eine Verschiebung der Platten zu verhüten, sind

in die Zwischenräume auf den Unterlagen Steinwürfel eingelegt. Die Rostspalten sind 160 mm weit. Auf diese Rostplatten kommen zuerst zwei Schichten Steine 340 × 50 × 200 m, im Verbande stehend, dann zwei Schichten Normalsteine 250 × 125 × 60 m hochkantig im Verbande. Dieser zweite Rost wird mit Radialsteinen von 250 mm Länge hintermauert, was in gleicher Höhe noch etwa 3,5 m höher, also bis zu einer Gesamthöhe von etwa 6,25 m fortgeführt ist; von da ab bis zur Turmdecke hat die Wandbekleidung nur eine Stärke von 140 mm. Der ganze Zwischenraum über dem Roste wird nun mit Cylindern

Fig. 296.



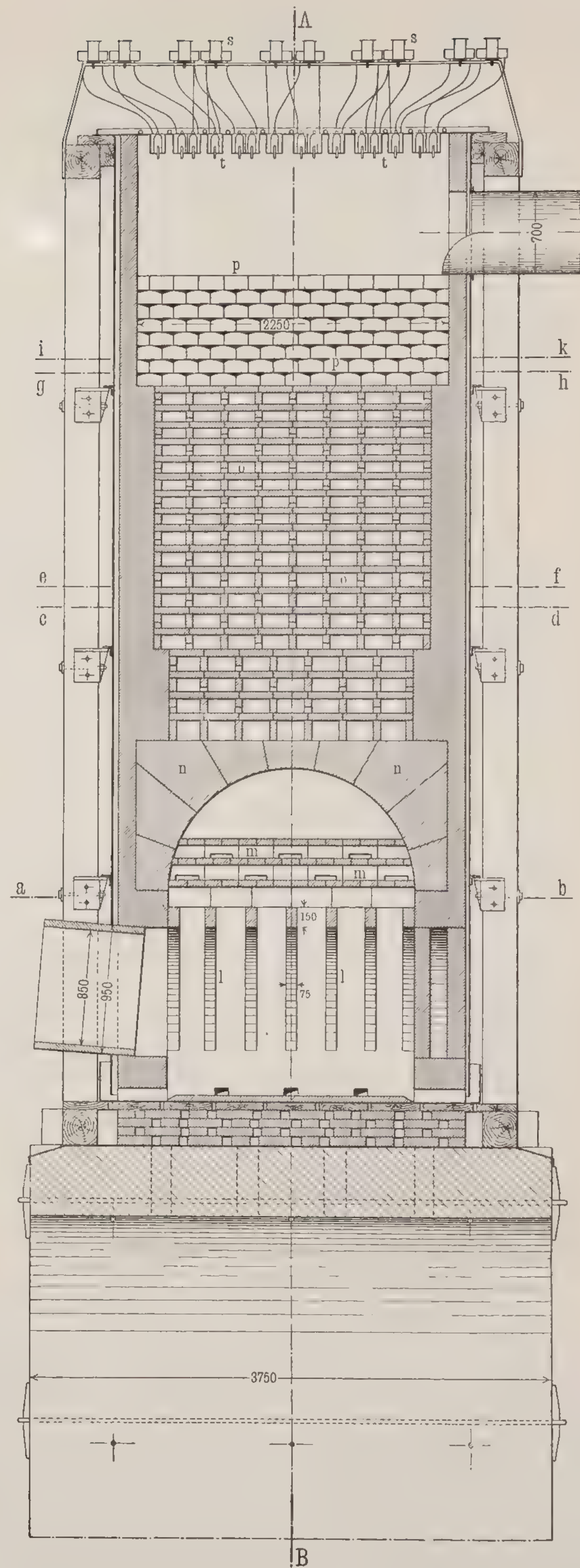
in der Fig. 287 und 288, S. 577 gezeigten Weise regelrecht ausgesetzt, bis zur Höhe des Gasableitungsrohres.

Weiterhin (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 490) gibt Lüty noch weitere Einzelheiten über Glovertürme. Er empfiehlt zwei solcher parallel zu schalten, die sich in das Gas von den Kiesöfen teilen. Dies empfiehlt auch Niedenführ (Chem. Ztg. 1897, S. 664), ebenso wie eine besondere Art von Füllkörpern. Später hat man wegen der Schwierigkeit der genauen Gasteilung doch die Zweiteilung wieder aufgegeben.

Ein von Niedenführ und Rohrmann genommenes Patent (D. R.-P. Nr. 95 722) enthält als Wichtigstes die Anbringung eines Zwischengewölbes in

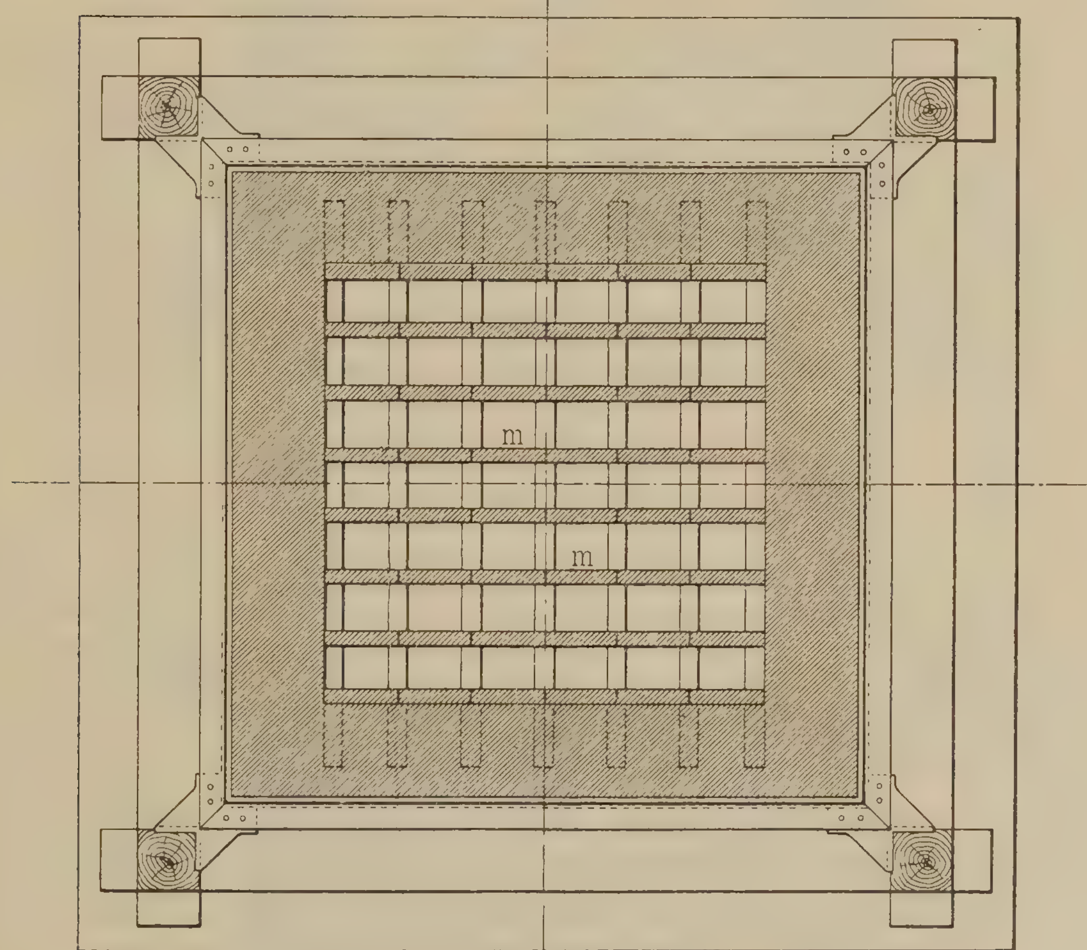
Fig. 294.
Schnitt A—B

Fig. 295.
Schnitt C—D



der Art, daß man den unteren Teil der Füllung von Flugstaub reinigen kann. Diese Einrichtung findet sich auch in den Fig. 294 bis 299 wiedergegebenen Zeichnungen eines modernen Gloverturms, die ich der Güte des Herrn Niedenführ verdanke [1]), und die im folgenden beschrieben sind. Auf dem Fundament befindet sich zunächst ein starker horizontaler Holzrahmen, in dessen Ecken die vier Holzpfosten des Gerüstes eingezapft sind. Der Rahmen ist von einem Bohlenbelag überdeckt, unter dem ein mit Blei gefüttertes Netzwerk von gemauerten Kanälen zur Kühlung angebracht ist. Auf dem Bohlenbelag finden wir das Bleischiff des Turmes, 0,28 m hoch, inwendig mit Tonfließen belegt. Der Turm ist 2,465 m im Quadrat und 7 m hoch von Blei zu Blei,

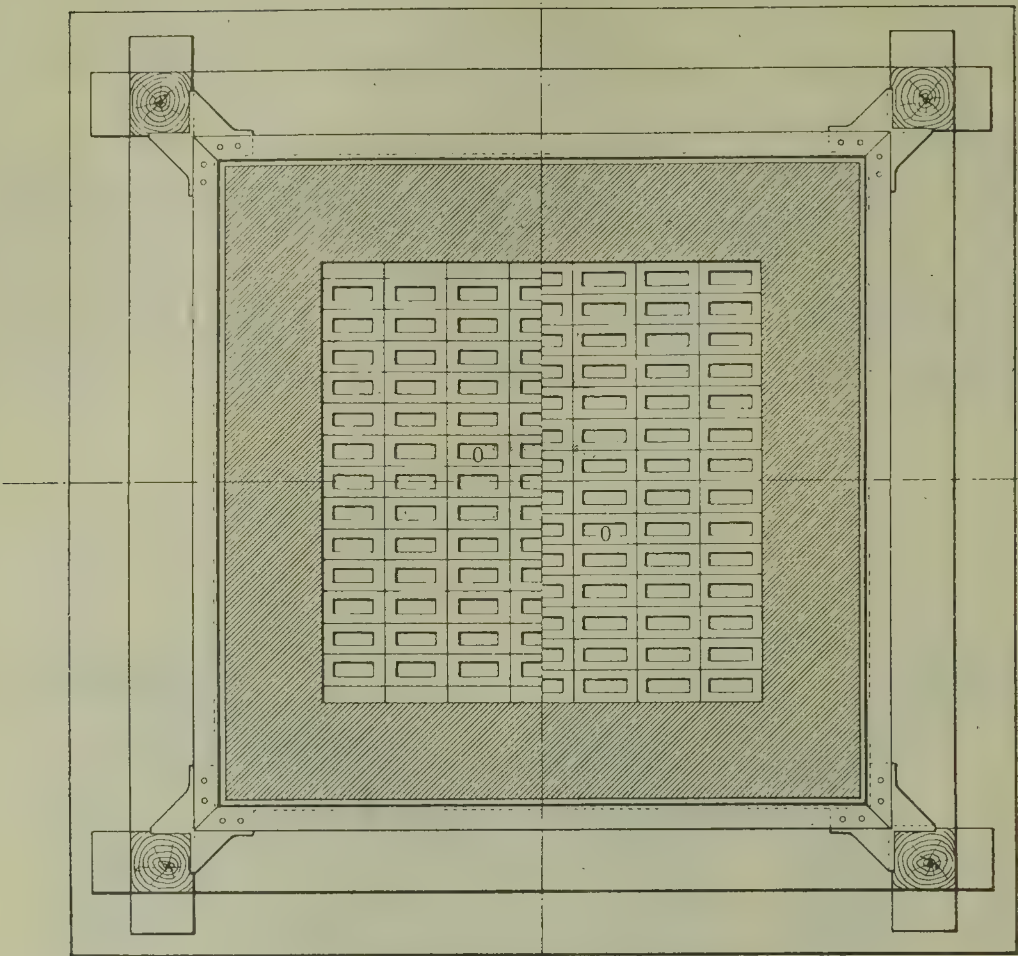
Fig. 297.



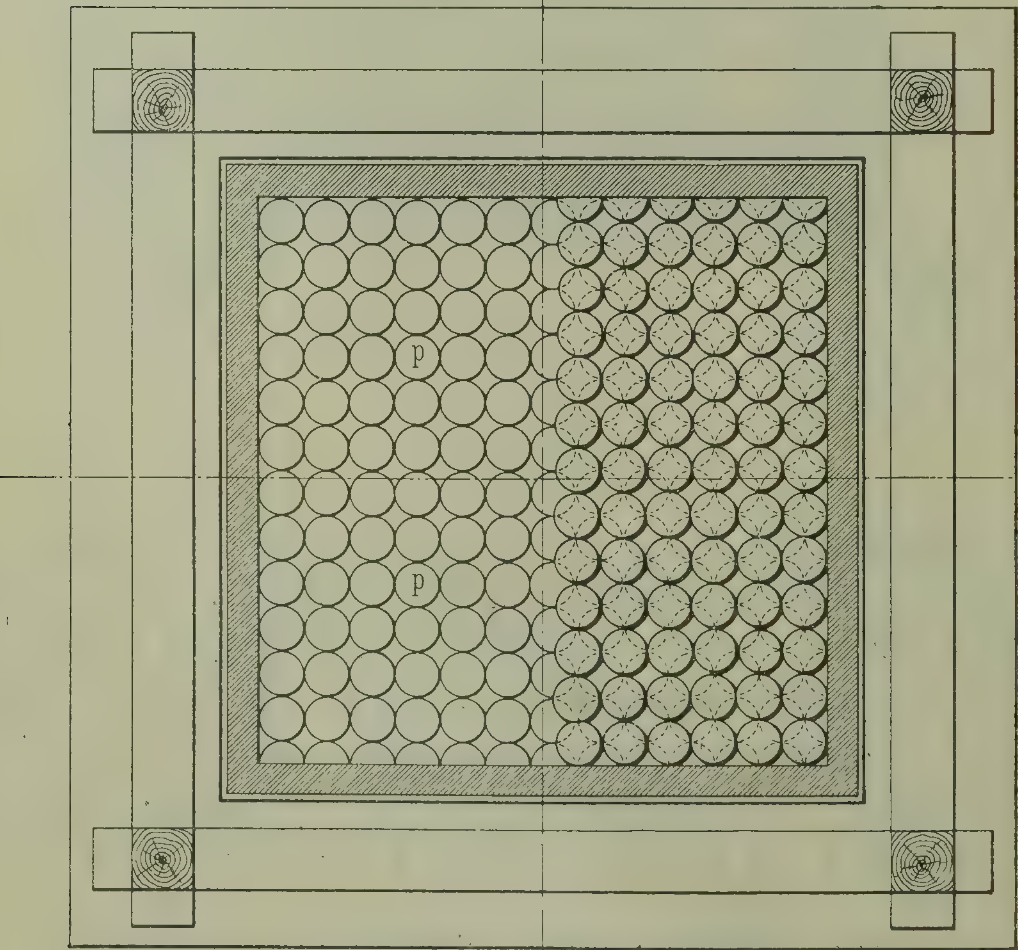
was für eine Tagesproduktion von 10 bis 15 Tons H_2SO_4 ausreicht. Die Auskleidung beginnt mit einer Mauer von 0,38 m Stärke. Diese dient zugleich als Widerlager für ein oben abgeglichenes durchbrochenes Gewölbe, das im Scheitel 0,15 m stark ist und zur Unterstützung von zwei, in entgegengesetzter Richtung laufenden und sehr weit gestellten Ziegelschichten *m* dient, die zur Ablagerung des größten Teiles des Flugstaubs dienen. Die weiten Zwischenräume zwischen den Ziegeln verstopfen sich nicht leicht; außerdem ist

[1]) Eine verkleinerte Wiedergabe dieser Zeichnung ist in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 244 ff. enthalten.

Schnitt c—d **Fig. 298.** Schnitt e—f



Schnitt g—h **Fig. 299.** Schnitt i—k



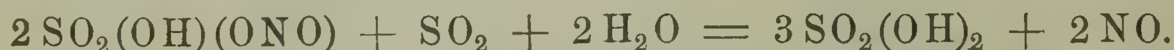
aber dieser Teil des Turmes für eine Reinigung zugänglich, da er von einem zweiten Gewölbe *n* bedeckt ist, das in entgegengesetzter Richtung wie das erste läuft. Mittels dieser Konstruktion kann man den Turm von Zeit zu Zeit mit kurzem Stillstande reinigen, ohne erst, wie sonst, die ganze Füllung herausnehmen zu müssen. Auf dem zweiten Gewölbe ruht die eigentliche Aussetzung *o*, bestehend aus den von Niedenführ nach dem Lunge-Rohrmannschen Prinzip konstruierten Stücken (S. 578), die in Fig. 289 bis 292 besonders gezeigt sind, und bald darüber wird die seitliche Auskleidung des Turmes auf 0,25 m verringert. In dieser Stärke bleibt die Auskleidung auf 2,5 m Höhe und schließlich kommt eine Auskleidung von 0,125 m Dicke, und eine Füllung von 0,75 m Höhe aus den nach D. R.-P. Nr. 128 651 geformten Schalen. Aus dem Grundrisse Fig. 299 sieht man, wie die Cylinder und Schalen übereinandergestellt sind (gerade wie bei dem Gay-Lussac, Fig. 248, S. 518). Die Zeichnungen verdeutlichen auch die Verteilung der Säure durch die kreisförmigen Überläufe *r* (Fig. 296), die mit Überläufen versehenen Rinnen *s* und die hydraulischen Verschlüsse *t*.

Die Abmessungen dieses Turmes, insbesondere aber diejenigen der eigentlich wirksamen Teile desselben sind viel geringer, als man früher für nötig hielt, und die Kosten sind entsprechend geringer. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die frühere, ganz zufällig und unsicher wirkende Art der Füllung mit Quarzbrocken, oder die viel zu offene Aussetzung mit Cylindern durch eine rationell abgestufte und systematisch konstruierte Art von Füllkörpern ersetzt ist, welche das erprobte „Platten"-Prinzip beibehält, aber so mit Abänderungen, welche für den Gloverturm die Nachteile der gewöhnlichen Platten (vergl. S. 576) vermeiden. Einen sehr guten Beleg für die günstige Wirkung des Systemes bieten die damit in Oker erzielten guten Ergebnisse (S. 578).

In den meisten Fabriken werden ganz richtigerweise die Gay-Lussac- und Glovertürme nebeneinander gestellt, so daß ihre Decken von einer gemeinschaftlichen Treppe aus zugänglich, manchmal sogar in einer Ebene gelegen sind. Im letzteren Falle müssen die ja viel niedrigeren Glovertürme ein entsprechend höheres Fundament als die Gay-Lussactürme haben. Selbstverständlich wird durch eine solche Einrichtung die Aufsicht über den Betrieb, die Speisung der Türme u. s. w. außerordentlich vereinfacht. Da die Stellung der Glovertürme zwischen den Kiesöfen und der ersten Kammer eine gegebene ist, so wird der Gay-Lussacturm öfters ziemlich weit von der letzten Kammer zu stehen kommen; aber dies ist um so besser, da die Gase in dem langen Verbindungsrohre besser gekühlt und getrocknet werden. Es ist auch ein Vorteil, wenn die Nitrose nicht sehr weit laufen muß, da sie zuweilen Gas (NO) enthält, welches ihren freien Lauf beeinträchtigt. Da ein solch langes Verbindungsrohr von der letzten Kammer zum Gay-Lussacturme die Reibung des Gasstromes vermehrt, so macht es gewöhnlich einen Schornstein oder künstliche Zugbeförderung für die Kammern nötig, was auch sonst aus anderen Gründen erwünscht ist (S. 482 und 489).

Arbeit mit dem Gloverturme.

Der Gloverturm kann zwar auch in der Art fungieren, daß man in ihm nur die Nitrose selbst hinunterlaufen läßt; alsdann entzieht er ihr aber nicht alle Stickstoffverbindungen, sondern nur den größten Teil (bis auf etwa 0,2 Proz. N_2O_3) und konzentriert sie zugleich wieder auf 62° B. Man kann dann diese Säure wieder von neuem im Gay-Lussacturme zur Absorption benutzen, und also einen Kreislauf derselben Säure zwischen den beiden Türmen herstellen, wobei immer mehr Säure gebildet wird, da im Gloverturme selbst durch die Wirkung der schwefligen Säure auf die Nitrose, neben Stickoxyd, freie Schwefelsäure neu gebildet wird:



$$2\,SO_2(OH)(ONO) + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_2(OH)_2 + 2\,NO.$$

Für gewöhnlich aber wird der Gloverturm nicht in der eben erwähnten Art nur mit Nitrose gespeist; dies findet meist nur bei zeitweiligen Störungen oder aber da statt, wo die Gloversäure als zu unrein nicht zum Gebrauche kommen soll (s. u.); der Apparat ist vielmehr meist darauf eingerichtet, mit Nitrose resp. frischer Salpetersäure und Kammersäure *zugleich* versorgt zu werden, wobei dann nicht allein, wegen der größeren anfänglichen Verdünnung, die Denitrierung ganz *vollständig* vor sich geht, sondern auch, als angenehme Nebenwirkung, sämtliche Kammersäure auf 60 bis 62° B. konzentriert, und zugleich des unbedeutenden Salpetergehaltes, den sie meist besitzt, beraubt wird. Wenn man die Säure in den Kammern nicht 52 oder 53° B., sondern nur 50° B. stark werden läßt, so kann man sie trotzdem sämtlich ohne alle Schwierigkeit auf 60° B. im Gloverturme bringen, selbst wenn die Röstgase von Feinkies aus Etagenöfen herstammen und durch Flugstaubkammern mithin etwas abgekühlt sind, vorausgesetzt, daß der Turm dicht bei den Öfen steht. Daß die Denitrierung durch schweflige Säure infolge der Verdünnung eine bessere wird, ist nach den oben ausführlich besprochenen Arbeiten von R. *Weber*, Cl. *Winkler* und den meinigen (S. 188 ff.) so selbstverständlich, daß hier nur auf dieselben verwiesen zu werden braucht.

Wo die Säure der ersten Kammer sehr stark gehalten wird, wird die Säure im Gloverturme natürlich noch viel stärker werden; sie würde dann unvollständig denitriert werden und auch das Blei des Turmes angreifen, weshalb man in diesem Falle etwas Wasser mit herunterlaufen läßt.

Man reguliert den Strom der Nitrose und denjenigen der Kammersäure ganz und gar nach dem Grade der Denitrierung und der Konzentration, welche die unten am Gloverturme ablaufende Säure zeigt. Je mehr Kammersäure man durchlaufen läßt, also je verdünnter man arbeitet, um so leichter wird die völlige Denitrierung sein; je weniger Kammersäure man nimmt, um so konzentrierter wird die Säure unten ankommen. Es hat aber gar keine Schwierigkeit, *beides* zu erreichen, d. h. unten eine ganz denitrierte und dabei auf 62° B. konzentrierte Säure zu erhalten, wenn man mit reichen Röstgasen arbeitet, und wenn man die Gase aus dem Kiesofen möglichst warm anwendet, bis 300°

und darüber, indem man den Turm nahe an den Öfen aufstellt. Bei armen Erzen, oder bei Feinkiesbrennern mit großen Flugstaubkammern wird man zwar auch noch vollständig denitrieren, dann aber wegen der niedrigeren Temperatur nicht so weit konzentrieren können.

Wenn man annimmt, daß eine der täglichen Produktion an Säure gleiche Menge im Gay-Lussacturme zur Absorption verwendet wird, so wird man natürlich gerade dieselbe Menge von SO_4H_2 in Form von Kammersäure täglich durch den Gloverturm zusammen mit der Nitrose laufen lassen können, also dem Volumen und Gewichte nach etwas mehr Kammersäure, welche ja verdünnter ist. Wenn man die Kammersäure im Durchschnitt = 55° B. oder 1,615 spez. Gew. (= 70 Proz. SO_4H_2) nimmt, wie das in England gewöhnlich ist (dies schadet hier um so weniger, als der bei größerer Konzentration der Kammersäure ihr leicht beiwohnende Salpetergehalt im Gloverturme entfernt und zu Nutze gemacht wird), so entsprechen 117 Gew.-Tle. derselben 100 Gew.-Tln. Säure von 62° B. = 1,753 spez. Gew. = 81,7 Proz. SO_4H_2, oder 100 Vol. der letzteren entsprechen 128 Vol. der 55° Säure, und in diesem Verhältnis würde also der Strom der beiden Säuren sich mischen. Das Resultat würde ein oben in den Gloverturm eintretendes Säuregemisch vom spez. Gew. 1,679 oder 58° B. sein, in welchem, namentlich in der Wärme, Schwefeldioxyd schon vollständige Zersetzung der aufgelösten Nitrosylschwefelsäure bewirken kann. Wenn man weniger Gay-Lussacsäure, als oben angenommen, verwendet hat, so wird das Säuregemisch, welches in den Gloverturm eintritt, geringeres spezifisches Gewicht als 58° B. zeigen und sich um so leichter denitrieren; ebenso wenn, wie in Deutschland und Frankreich üblich, die Kammersäure höchstens 53° B. besitzt.

In der ersten Zeit, als man mit dem Gloverturme arbeitete, glaubte man die beiden Säuren sich erst innerhalb des Turmes mischen lassen zu dürfen, weil sie bei der Mischung schon Stickoxyd ausgeben. Auf diesem Prinzipe beruhen auch noch der in der ersten Veröffentlichung des Verfassers über den Gloverturm angegebene Mischapparat bei Luftausschluß (Dingl. polyt. Journ. **201**, 348), sowie die öfters dazu angewendeten Reaktionsräder mit doppeltem Ausguß und gesonderten Verteilungskammern und Röhren. Es geht aber aus obiger Berechnung hervor, daß das Gemisch beider Säuren zu gleichen Teilen, wenn man mit Kammersäure von 55° arbeitet und die tägliche Produktion von Säure einmal durch den Gay-Lussacturm gehen läßt, 58° B. stark wird; in Säure von dieser Stärke ist aber die Nitrosylschwefelsäure noch vollkommen beständig, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, und man kann, wie dies auch seit Jahren geschieht, ohne alle Gefahr eines Entweichens von Salpetergas die beiden Säuren sich schon außerhalb des Gloverturmes mischen lassen, was zur Vereinfachung des Verteilungsapparates wesentlich beiträgt. Selbst wenn nur die Hälfte der täglichen Gesamtproduktion als Absorptionssäure gebraucht wird, so kommt das Gemisch von dieser mit sämtlicher Kammersäure immer nur auf 1,656 spez. Gew. oder 57° B., eine ebenfalls noch ungefährliche Stärke. Sollte man jedoch etwa unter den hierfür ungünstigsten Verhältnissen arbeiten, so würde freilich die Vermischung außerhalb des Turmes

nicht zulässig sein. Zum Beispiel wenn die Kammersäure nur 50° B. = 1,53 spez. Gew. hat, so entsprechen 131 Gew.-Tle. davon 100 Gew.-Tln. 62° Säure, und wenn von letzterer nur das halbe Äquivalent im Gay-Lussacturme verwendet wird, also auf 262 Gew.-Tle. der Kammersäure 100 Gew.-Tle. 62° Säure, so kommt die Dichte der Mischung auf 1,591 oder nicht ganz 54° B., bei welcher Stärke das Entweichen von Stickoxyd aus einer an Nitrosylschwefelsäure ziemlich reichen Lösung schon anfängt. Der zuletzt angenommene Fall ist aber ein extremer und gewiß nur selten vorkommender; in allen gewöhnlichen Fällen kann die Mischung der Säuren unbedenklich außen stattfinden.

Übrigens ist bei obiger Betrachtung der größere oder geringere Sättigungsgrad der Nitrose mit Salpeterverbindungen noch nicht in Betracht gezogen; je weniger Säure man verhältnismäßig im Gay-Lussacturme braucht, desto mehr wird sie mit Salpeterverbindungen gesättigt sein, und man wird dann freilich um so eher ein Entbinden von Gas beim Vermischen der Nitrose mit Kammersäure befürchten müssen.

Die Temperatur der aus dem Gloverturm abfließenden Säure ist in der Regel 120 bis 130° C. (in Stolberg nach Auskunft von 1902) in der Regel 120°, ausnahmsweise 135°, bei Eintrittsgasen von über 300° oder ausnahmsweise 400°. Bei sehr intensivem Betriebe kann sie auf 140 und bisweilen sogar auf 150° steigen; man hat daraus in den wenigen Fabriken, wo dies der Fall ist, keinen Nachteil erwachsen sehen; doch wurde mir in einer Fabrik gesagt, man verbrauche immer etwas mehr Salpeter, so oft die abfließende Säure über 138° warm sei. Jedenfalls reichten die vorhandenen Beobachtungen nicht aus, um dieses Resultat, mit Elimination aller störenden Umstände, als sicher feststellen zu können. Das oben aus dem Turme entweichende Gas hat 50 bis 80° C. (in Stolberg 90 bis 120°); es soll wo möglich nicht erheblich über 60° haben und ist dann eine Abkühlung der in die Bleikammer führenden Leitungsröhren ganz überflüssig.

Der von Bode beschriebene Gloverturm diente für eine Batterie von Graupenkiesöfen, zwischen welchen und dem Turme eine geräumige Flugstaubkammer angelegt war. Die Gase erreichten daher den Turm mit nur 152 bis 180° C., und die Temperatur derselben am Ausgange war zwischen 30 und 40°. Die ablaufende heiße Säure zeigte 96 bis 110°. Als dieser Turm nur zum Konzentrieren von Kammersäure gebraucht wurde, verdampfte er täglich 610 kg Wasser und produzierte 2380 kg Säure von 60° B. aus Kammersäure von 51° B. Dieses entspricht einer Kohlenersparnis für Wasserdampf, welchen man weniger zu erzeugen brauchte, von 75 kg pro Tag. Als der Turm zugleich zum Konzentrieren und Denitrieren gebraucht wurde, lieferte er im Durchschnitt täglich 2030 kg Säure von 60° B. und verdampfte 450 kg Wasser (aus Kammersäure von 51° B.); die Denitrierung war dabei ganz vollständig. Die Röstgase hatten dabei 7½ Proz. Schwefeldioxyd. Natürlich sind obige Resultate sehr viel ungünstiger, als bei der gewöhnlichen Eintrittstemperatur von 300° (bis 400°). Übrigens steigt auch im letzteren Falle die Temperatur der Austrittsgase nicht über 50 oder 60°. Ein solcher heißerer Turm von 8,28 qm Querschnitt verdampfte nach Vorster (Dingl. polyt.

Journ. 223, 411) in 24 Stunden 1400 kg Wasser; ein anderer von 4,55 qm Querschnitt 1048 kg Wasser, bei Röstgasen mit 8 Vol.-Proz. Schwefeldioxyd.

Ich muß aber annehmen, daß eine so hohe Eintrittstemperatur für die Denitrierungsarbeit im Gloverturme durchaus nicht nötig ist. Ich habe an verschiedenen Orten Türme getroffen, denen die Konzentrationsarbeit durch auf den Gaskanal und die Staubkammern gesetzte Pfannen so gut wie ganz abgenommen war, selbstverständlich unter ganz bedeutender Temperaturerniedrigung der Gase, ohne daß die Denitrierung darunter gelitten hätte. In einem speziellen, schon oben S. 576 erwähnten Falle, wo Gase mit nur 90° C. in ein ganz kleines „Plattentürmchen" eintraten, aus dem sie mit 60° C. austreten, wurde auf dem kurzen Wege von etwa 1 m vier Fünftel der ganzen Denitrierungsarbeit ausgeführt. In diesem Falle kam es gerade darauf an, bei möglichst niedriger Temperatur zu denitrieren, weil das aus Gasreinigungsmasse stammende Röstgas erhebliche Mengen von Ammoniak enthielt, welches bei höherer Temperatur auf die Stickstoffoxyde wirken und sich mit diesen zusammen unter Entwickelung von elementarem Stickstoff zersetzen würde.

In dem Rapport du Jury International (Paris 1891), p. 51 findet sich die Angabe, daß in einer der der Gesellschaft St. Gobain gehörenden Fabriken man sich durch Entnahme von Gas- und Säureproben in verschiedenen Höhen des Gloverturmes davon überzeugt habe, daß die Denitrifikation der Nitrose fast augenblicklich von statten gehe und 1 m unterhalb des Gasabzugsrohres schon ebenso weit fortgeschritten sei, wie es überhaupt möglich ist. Man wird allerdings diese Beobachtung keineswegs verallgemeinern dürfen; sie kann nur unter ähnlichen, wie den dort vorhandenen Umständen, vielleicht bei großer Verdünnung mit Kammersäure und heißen Gasen, richtig sein. Wenn auch, wie fast immer in analogen Fällen, die Hauptarbeit der Denitrierung gleich in den obersten Schichten des Turmes vor sich geht, so zeigt doch die sonstige allgemeine Erfahrung, daß auch da, wo der Gloverturm gar nicht auf Konzentration, sondern nur auf Denitrierung beansprucht wird, man zu vollständiger Verrichtung letzterer Arbeit eine Tiefe von mehreren Metern braucht.

Als bei Bodes Gloverturme der Prozentgehalt der Röstgase durch einen Unfall längere Zeit auf nur sechs bis fünf Volumprozente Schwefeldioxyd gesunken war, ergab sich noch vollkommene Denitrierung und immer noch eine Verdampfung von 370 kg Wasser täglich = 1700 kg Säure von 60° B. (71° D.). Bode berechnet daraus, daß selbst für Röstung der ärmsten überhaupt in Betracht kommenden Erze der Gloverturm noch immer ein nützlicher Apparat ist.

Hasenclever berichtet (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 506), daß der Gloverturm sich in Kombination mit seinen Plattenöfen gut bewährt habe; dasselbe habe ich in Verbindung mit den sogenannten Malétraschen Etagenöfen in einer ganzen Anzahl von Fabriken gefunden, wobei natürlich Staubkammern vorhanden sein müssen.

In den Fabriken, welche Schwefelsäure aus Rohschwefel machen, findet man den Gloverturm nicht so allgemein, wie in den mit Kies arbeitenden.

Der Grund dafür kann nicht ungenügende Hitze der Gase sein, wie die Praxis mehrerer großer Fabriken erweist, in denen Glovertürme mit Schwefelöfen ausgezeichnet zusammen arbeiten, und alle sonst bei Schwefelkies gefundenen Vorteile ergeben. Zuweilen behauptet man, daß der höhere Wert der aus Rohschwefel bereiteten gegenüber der Kiessäure durch das aus dem Gloverturme aufgenommene Eisen beeinträchtigt werde; aber dies kann nur bei ungeeignetem Füllungsstoffe geschehen und kann ganz vermieden werden, wenn man die Arbeit des Turmes auf Denitrierung beschränkt und die Verkaufssäure direkt aus den Kammern oder aus Bleipfannen über den Öfen entnimmt. Der wirkliche Grund für die häufig vorkommende Vernachlässigung des Gloverturmes in mit Rohschwefel arbeitenden Fabriken ist der, daß viele dieser Fabriken klein und billig angelegt sind und mit geringer Sachkenntnis betrieben werden, und daß man dort lieber Salpeter und Schwefelsäure verliert, als sich mit Glovertürmen abzumühen. Nach dem 38. Alkali Report (S. 50) wurde noch im Jahre 1901 in Irland eine große Fabrik für Rohschwefelsäure ohne Gloverturm neu errichtet.

In einigen größeren amerikanischen Fabriken, welche nur sizilianischen Rohschwefel brennen, fand ich i. J. 1890 Glovertürme in durchaus zufriedenstellender Weise arbeitend, wobei die Verkaufssäure durch die Hitze der Röstgase von 50 auf 60° B. konzentriert wurde, ehe die Gase in den Turm eintreten; die Gloversäure wurde nur für den Gay-Lussacturm benutzt, war aber ganz hinreichend nach Menge und Stärke (62° B.) und noch 126 bis 130° C. warm.

In größeren Fabriken, welche mehrere Glovertürme besitzen, ist häufig die Einrichtung getroffen, daß sie auf verschiedene Arten benutzt werden, nämlich teils zur Darstellung von Säure für die Speisung der Gay-Lussactürme, teils für Säure zur Sulfatfabrikation u. s. w. Die für den Gay-Lussac bestimmte Säure sollte so konzentriert als möglich und braucht nicht vollständig denitriert zu sein; man bewirkt dies, indem man nur wenig Kammersäure zugleich mit der Nitrose einlaufen läßt. Auf diesem Wege geht eine große Menge Säure immer nur von einem Turme zum anderen und zurück; aber da der Gloverturm viel frische Säure macht, so muß ein Teil derselben jedenfalls anderweitig verwertet werden. Die Säure zur Sulfatfabrikation, zum Verkauf u. s. w. soll dagegen vollständig denitriert sein, braucht aber nicht zu stark zu sein, und wird zu diesem Zwecke viel Kammersäure mit der Nitrose durch den Turm geschickt.

Andere Funktionen des Gloverturmes.

Wir haben schon früher (S. 568) die *verschiedenen Funktionen*, welche der Gloverturm ausübt, kennen gelernt. Der Zweck, zu dem er ursprünglich konstruiert wurde, die *Denitrierung der Nitrose*, also die Wiedergewinnung des „Salpeters“ aus dieser und die Zurückerstattung desselben an die Kammern, wird, wie wir im obigen gesehen haben, durch diesen Apparat in vollkommenster Weise, und ohne irgend welche Mühe zu verursachen, erreicht. Man kann den Turm leicht in der Art führen, daß die Bodensäure sogar einen

kleinen Überschuß von SO_2 enthält (was übrigens mit einem geringen Rückhalt an N_2O_3 vereinbar ist); auch ist dafür keine sehr hohe Temperatur erforderlich, besonders wenn die Nitrose mit Kammersäure verdünnt ist (vergl. S. 589). In manchen Fabriken wird in der Tat die Hitze der Kies- oder Schwefelöfen vorher zur Konzentration von Schwefelsäure benutzt und die Gase gehen erst dann in den Turm, um dort die Denitrierungsarbeit zu verrichten, zugleich mit noch etwas weiterer Konzentration der Säure, worauf sie gehörig abgekühlt in die Kammern eintreten. Dieses Verfahren empfiehlt sich ganz besonders für Fabriken, wo viel Säure verkauft oder bis auf 66° B. konzentriert wird, für welchen Zweck die Gloverturmsäure zu unrein ist (s. u.). Dieser Fall tritt ferner bei stark arsenhaltigen Erzen ein, wo die Röstgase behufs Entfernung der großen Menge von Flugstaub sehr lange Kanäle zu durchstreichen haben und sich dabei zu stark abkühlen (S. 338 ff.).

Daß die Furcht vor einem Verluste an Salpeter im Gloverturme durch Reduktion zu Stickoxydul oder Stickstoff vollständig unbegründet ist, ist früher nachgewiesen worden (S. 355 und 365). Weit weniger Salpeter wird jetzt in der Schwefelsäurefabrikation verbraucht, als vor Einführung der Glovertürme, und der Unterschied ist in den meisten Fällen ein so starker gewesen, daß man an der Tatsache als solcher gar nicht zweifeln kann.

Die zweite Hauptfunktion des Gloverturms ist die der Konzentration der Kammersäure, und diese ist innig verknüpft mit zwei weiteren Funktionen: der Abkühlung der Gase und der Lieferung eines Teiles des zum Kammerbetriebe erforderlichen Wasserdampfes. Die konzentrierende Wirkung des Gloverturmes ist zuerst von Vorster studiert worden (Dingl. polyt. Journ. **213**, 413); aber seine Schlüsse können nicht als genau angenommen werden, da er das in dem Röstgase enthaltene Schwefeltrioxyd und die in dem Turme selbst gebildete Schwefelsäure außer acht ließ. Diese beiden Quellen sind in der von Scheurer-Kestner angestellten Untersuchung (Bull. Soc. Chim. **44**, 98) berücksichtigt worden. Aus seinen Analysen von Pyritofengasen erhellte es, daß diese bis zu 9 Proz., im Durchschnitt aber 3,5 Proz. des Schwefels als SO_3 enthielten. Da schon in der Verbrennungsluft und dem Pyrit genügend Feuchtigkeit zur Hydratierung dieses SO_3 vorhanden ist, so wird es sicher im Gloverturme zurückgehalten. Er zeigt auch den Irrtum in Vorsters Berechnungen, aus denen letzterer folgerte, daß in dem Turme sehr wenig Säure neu gebildet wird, und er setzt dem nicht nur die praktische Erfahrung entgegen, wonach die Einrichtung eines Gloverturmes 10 bis 20 Proz. an Kammerraum erspart, sondern auch einige mit einem wirklichen Gloverturme in Thann im großen durchgeführte Spezialversuche, wobei einige Wochen lang der Überschuß der Säure, welche aus dem Turme herauskam, über die in denselben hineingehende Säure sorgfältig gemessen wurde. Man fand auf diesem Wege, daß der Gloverturm 15,7 bis 16,3 Proz. der gesamten in dem System fabrizierten Säure machte. Hierzu sollte man noch die im Turme verflüchtigte oder mechanisch in die Kammern hinübergerissene Säure rechnen, deren Menge nur teilweise durch Messung des im Verbindungsrohre Verdichteten ermittelt werden konnte; der betreffende Betrag von 2 bis $2^1/_2$ Proz. bringt die Wir-

kung des Turmes auf 17 bis 19 Proz. von der Gesamtwirkung des Kammersystems. Dieser Schluß wurde durch das Ergebnis längeren Betriebes der Fabrikation vollkommen bestätigt; denn dasselbe Kammersystem, welches früher in 24 Stunden 6 Tons H_2SO_4 gemacht hatte, produzierte nach Hinzufügung eines Gloverturmes 7,28 Tons, also 17,5 Proz. mehr als früher.

Die in dem Gloverturme wahrgenommene Konzentration der Säure ist mithin großenteils nicht allein auf die Verflüchtigung von Wasser zurückzuführen, welche allerdings in erheblichem Maßstabe stattfindet, sondern auch auf die Bildung von viel neuer Schwefelsäure, welche sich in der zur Berieselung verwendeten Säure auflöst und deren Stärke erhöht, sowie auch auf die Zurückhaltung von Schwefelsäureanhydrid aus den Röstgasen.

In einem schon mehrfach erwähnten Aufsatze (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1889, p. 275) hat Sorel versucht, die Funktion eines Gloverturmes, soweit sie die Neubildung von Schwefelsäure betrifft, durch eingehende Rechnungen zu verfolgen. Wir lassen den größten Teil derselben fort, da er gleich anfangs mehrere erhebliche Rechnungsirrtümer begeht, welche seine Zahlen teilweise um ihren vier- bis fünffachen Betrag abändern. Dies gilt besonders von Sorels Berechnung, wie vielmal die Salpetergase während ihres Durchganges durch den Turm in Reaktion treten, und von der durch diese Reaktion in Anspruch genommenen Zeit; wir werden dies daher durch eine neue Rechnung auf Grundlage der im nächsten Kapitel angeführten Zahlen ersetzen, welche die dem Turme in einer oder der anderen Form in gut geleiteten Fabriken wirklich zugeführte Menge von Salpeter anzeigen. Wir werden dort finden, daß für je 100 Tle. in 24 Stunden verbranntem Schwefel die Kammern das Äquivalent von 10,25 Tln. käuflichen Chilisalpeters empfangen, wovon $^5/_7 = 7,32$ Tle. in Form von Nitrose und $^2/_7 = 2,93$ Tle. in der von frischer Salpetersäure. Diese würden bei Reduktion zu Stickoxyd für je 1000 kg verbranntem Schwefel die folgenden Mengen Sauerstoff abgeben:

73,2 kg 96 prozentiger Salpeter in Form von Nitrose gibt ab

$$\frac{73,2 \times 8 \times 0,96}{85} = 6,61 \text{ kg Sauerstoff},$$

29,3 kg Salpeter in Form von frisch zugeführter Salpetersäure gibt

$$\frac{29,3 \times 24 \times 0,96}{85} = 7,94 \text{ kg Sauerstoff},$$

zusammen 14,55 kg Sauerstoff.

Nun oxydieren 16 Tle. Sauerstoff je 32 Tle. Schwefel, welcher in Form von SO_2 in den Turm eintritt, zu H_2SO_4. Daher würden die obigen 14,55 kg Salpeter-Sauerstoff Schwefelsäure aus 29,1 kg Schwefel erzeugen, wenn dieser Sauerstoff nur einmal wirkte. In Wahrheit werden aber in dem Turme bis zu 250 von den gesamten 1000 kg Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, allerdings einschließlich des von den Pyritöfen fertig herkommenden SO_3; aber da aus dieser Quelle durchschnittlich nur 3,5 SO_3 auf 100 S kommen (vergl. S. 591), so dürfen wir sicher annehmen, daß in dem Turme wirklich 200 kg SO_2 vor-

handener Schwefel weiter oxydiert werden, daß also 200 — 29,1 = 170,9 kg Schwefel durch erneuerte Wirkung der Salpetergase oxydiert werden müssen. Wenn wir ferner bedenken, daß die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert wird und daß dieses bei den weiteren Reaktionen nur den der salpetrigen Säure entsprechenden Sauerstoff auf SO_2 überträgt, so sehen wir, daß der durch jede einzelne Wirkung der vorhandenen Salpetergase übertragbare Sauerstoff nur 6,61 + 2,21 = 8,82 kg, gleichwertig mit der Bildung von Schwefelsäure aus 17,64 kg Schwefel, ausmacht. Demnach müssen im Gloverturm $\frac{170,9}{17,64}$ oder rund zehn aufeinander folgende Sauerstoffübertragungen auf SO_2 nach der ersten Wirkung des eingeführten Salpeters, zusammen also elf, stattgefunden haben.

Wir können auch die für jede solche Übertragung beanspruchte Zeit berechnen. Der Kubikinhalt eines gewöhnlichen Gloverturmes innerhalb der Füllung von den Rosten bis zur Decke schwankt von 5 bis höchstens 9,5 cbm für jede in 24 Stunden verbrannte Tonne Schwefel. Nehmen wir, was sehr häufig vorkommt, den Innenraum = 6 cbm pro Ton Schwefel an und ziehen wir davon 50 Proz. für die Füllung mit Kieseln, Ziegeln u. dergl. ab (was aber zu wenig ist); nehmen wir ferner an, daß die Denitrierung in der halben Höhe des Turmes schon so gut wie beendigt ist (was eine durchaus zulässige Annahme ist), so bekommen wir den Betrag von $\frac{6}{4}$ = 1,5 cbm als den leeren Raum, in welchen die säurebildenden Reaktionen eintreten. Nun beträgt das Volum der durch die Verbrennung von 1000 kg Kiesschwefel bei normalem Betriebe erzeugten Röstgase, wie S. 346 gezeigt worden ist, etwa 8144 cbm, berechnet für 0° und 760 mm. Hiervon müssen wir die durch die Bildung von H_2SO_4 etwa bis zur Mitte der Denitrierungszone verbrauchten Gase abziehen, nämlich $^1/_{10}$ der Gesamt-SO_2 = 70 cbm und die entsprechende Menge Sauerstoff = 35 cbm, was 8039 cbm, oder rund 8000 cbm Gas von 0° und 760 mm Druck übrig läßt. Da die Durchschnittstemperatur der denitrierenden Zone etwa 90° beträgt, so nimmt obige Menge Gas in Wirklichkeit einen Raum von etwa 10 637 cbm oder $\frac{10\,700}{1,5}$ = 7091 mal den Raum der aktiv denitrierenden Zone des Gloverturmes ein, und mithin beträgt der Aufenthalt der Gase in diesem Raume $\frac{24 \times 60 \times 60}{7091}$ oder fast genau 12 Sekunden. Wir haben aber gesehen, daß in dem Turme elf verschiedene Wirkungen der Salpetergase auf die SO_2 aufeinander folgen; daher kann jede solche Wirkung, bestehend nach der alten Theorie aus einer Oxydation und einer Reduktion, oder nach der im nächsten Kapitel zu entwickelnden neueren Theorie aus der Bildung und Spaltung von Nitrosylschwefelsäure, nicht viel über eine Sekunde Zeit beanspruchen.

Wir können aus den festgestellten Tatsachen noch einen anderen Schluß ziehen. Der gewöhnlich angenommene Kammerraum beträgt 1,2 cbm für

jedes in 24 Stunden verbrannte Kilogramm Schwefel, oder 1200 cbm für 1000 kg Schwefel. Von diesen wird $^1/_5 = 200$ kg im Gloverturme zu Schwefelsäure oxydiert, was 800 kg für die Kammern übrig läßt. Dies bedeutet, daß 1,5 cbm „wirksamer" Gloverturmraum (d. h. der Raum innerhalb des Futters vom Rost bis zur Oberseite der Füllung) Säure aus 200 kg Schwefel macht, also 1000 kg S auf 7,5 cbm wirksamem Gloverturmraum, während die 1200 cbm Kammerraum nur Säure aus 800 kg Schwefel machen, also 1000 kg Schwefel 1500 kg Kubikmeter Kammerraum beanspruchen. In anderen Worten: Die Denitrierungszone des Gloverturmes macht also 200 mal so viel Säure als ein gleicher Kubus Kammerraum. Nehmen wir den geringsten in den meisten deutschen und englischen Fabriken gestatteten Kammerraum, nämlich 1 cbm pro Kilogramm Schwefel, so wird in der Kammer 800 kg Schwefel auf 1000 cbm, also 1000 kg Schwefel auf 1250 cbm in Schwefelsäure umgewandelt, was etwa $^1/_{170}$ von der Wirksamkeit des Gloverturmes ausmacht [1]).

Man wird jetzt besser verstehen, warum ich empfehle, einen großen Teil des Kammerraumes durch Apparate zu ersetzen, welche in ähnlich energischer Weise wie Glovertürme arbeiten, nämlich die „Plattentürme" (S. 422 ff.).

Diese enorme Wirkung des Gloverturmes ist erklärlich durch die Annahme, daß das im unteren Teile der Denitrierungszone nach der Gleichung:



$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_4H_2 + 2\,NO$$

frei werdende Stickoxyd in dem oberen Teile derselben wieder durch die Reaktion:



$$2\,NO + 2\,SO_2 + H_2O + 3\,O = 2\,SO_5NH$$

fixiert wird; die auf diesem Wege neugebildete Nitrosylschwefelsäure wird beim Herabtropfen in die unteren Regionen wieder denitriert, Stickoxyd wird wieder frei, und indem es so wie ein Weberschiffchen als „Pseudokatalysator" unaufhörlich hin und zurückfliegt, überträgt es fortwährend und schnell Sauerstoff auf das im Röstgase ankommende Schwefeldioxyd. Diese, natürlich in den Kammern ebenso vor sich gehende Wirkung wird im Gloverturme außerordentlich befördert durch die fortwährende Mischung der Gase und ihr fortwährendes Anprallen gegen mit Nitrose benetzte Oberflächen. Die große, durch die chemischen Reaktionen freiwerdende Wärme kann doch keine bedeutende Temperaturerhöhung bewirken, da diese Wärme zur Verdampfung von Wasser aus der heruntertropfenden Säure verwendet wird, wobei die Säure, wie früher erwähnt, sich konzentriert.

Die Folgerung, daß man ja statt der Kammern nur einen hinreichend großen Gloverturm anzuwenden brauche, läßt sich nicht ziehen. Wenn der Turm zu hoch ist und sein Oberteil zu kalt gehalten wird (was aus dem ersteren folgt), so wird darin weit weniger als die oben herausgerechnete Menge von Arbeit geleistet werden. In diesem Falle wird viel von dem

---

[1]) Diese Berechnungen sind richtiger, als die von mir in der Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 388, auf Grundlage von Sorels zum Teil zweifelhaften Angaben und irrigen Rechnungen angestellten.

unten erzeugten Wasserdampfe weiter oben sich verdichten; dies wird die Denitrierung schon ganz oben befördern, und das hier freiwerdende Stickoxyd wird gleich in die Kammer hinübergeführt werden, ohne die oben beschriebene vielfache Arbeit zu verrichten. Die Erfahrung hat in der Tat schon längst gezeigt, daß die Glovertürme eine gewisse Höhe (6 bis 7,5 m) nicht überschreiten sollten, um die bestmögliche Arbeitsleistung, sowohl in Bezug auf Verdampfung als auf Neubildung von Säure, zu tun. Aber Sorel geht nach meiner Meinung viel zu weit, wenn er rät, die Glovertürme so heiß wie möglich zu halten und sie mit möglichst konzentrierter Säure zu speisen. Er beachtet dabei nur eine, und zwar die entschieden minder wichtige Seite des Gegenstandes, daß man nämlich im Gloverturme eine möglichst große Säureproduktion durch langes Zurückhalten der Salpetergase erreichen solle. Dabei vernachlässigt er aber zwei andere, weit wichtigere Rücksichten: erstens, daß nämlich bei der von ihm vorgeschlagenen Betriebsweise die Denitrierungsarbeit bedeutend geschädigt und mithin die unten ablaufende Säure viel Salpeter wegführen wird; zweitens, daß durch die große Hitze und die starke Konzentration der Säure die Lebensdauer des Turmes sehr abgekürzt wird. Sorels Vorschlag stört sowohl die vollständige Denitrierung der Nitrose, als auch die Aufgabe des Gloverturmes, die Säure gerade auf die für so viele Zwecke passendste Stärke von 60 bis 62° B. zu bringen, nur um etwas mehr Schwefeldioxyd durch die Kammern hindurch zu bringen, als sie sonst bewältigen könnten; aber dieses Ergebnis scheint durch die eben erwähnten Schattenseiten zu teuer erkauft zu werden.

Zwei Nachteile gibt es freilich bei Anwendung des Gloverturmes, von denen der eine nur vorübergehend, der andere aber bleibend ist. Die zur Füllung des Gay-Lussac- und zum Teil des Gloverturmes benutzten Koks teilen namentlich zu Anfang der Säure eine braune Farbe durch organische Substanzen mit, welche für ihre technische Anwendung fast ganz unwesentlich ist, aber ihrer Verkäuflichkeit schadet. Nach einiger Zeit verschwindet dies aber, und die aus dem Gloverturme ablaufende starke Säure ist dann völlig wasserhell und wird wegen ihrer stark lichtbrechenden, öligen Beschaffenheit von den Arbeitern in England mit „Gin“ verglichen.

Bleibend dagegen ist die Verunreinigung mit Eisen, welche etwas stärker ist, als bei der aus demselben Kies in gewöhnlichen Kammern erzeugten Schwefelsäure, gerade darum, weil der Turm zugleich als Flugstaubaufhalter dient. Nach Hasenclever enthielt seine Gloverturmsäure 0,05 Proz. Eisen (Berl. Ber. 1872, S. 506).

Außer Eisen enthält die Gloverturmsäure oft erhebliche Mengen von Tonerde, im Verhältnis zu der größeren oder geringeren Angreifbarkeit des zur Fütterung und Füllung verwendeten Materials; selbstverständlich auch Arsen.

Die im Turme angesammelte Menge von Flugstaub und der daselbst gebildeten Sulfate von Eisen und Tonerde sind oft so bedeutend, daß man den Turm nicht längere Zeit betreiben kann, ohne ihn hin und wieder durch einen starken Strahl Wasser auszuspülen. Aber auf die Länge reicht dies nicht hin; die Zwischenräume verstopfen sich durch harte Krusten, und der Turm muß der unangenehmen und kostspieligen Operation einer Neufüllung unterworfen

werden. Es bezahlt sich daher, ein möglichst wenig angreifbares Material zu seiner Fütterung und Füllung zu verwenden.

Wo man die Gloverturmsäure, abgesehen von der Bedienung des Gay-Lussacturmes, nur zur Darstellung von Sulfat, Superphosphat und für viele andere Zwecke gebraucht, sind ihre Verunreinigungen nicht schädlich. Aber man kann sie nicht für solche Zwecke verwenden, bei denen jene Verunreinigungen im Wege sein würden, und im besonderen nicht für die weitere Konzentration der Säure in Glas- oder Platinretorten, weil sich dann harte, fest anhaftende Krusten von Ferrisulfat bilden. Selbst dann braucht man auf die Anwendung des Gloverturmes keineswegs zu verzichten, aber man muß ihn entweder nur als Denitrierungsapparat behandeln, indem man die Hitze der Gase schon vorher zur Konzentration der Säure verwendet (vergl. S. 590 und 9. Kapitel); oder aber man muß die zur Fabrikation von 66 grädiger Säure und für analoge Zwecke bestimmte Säure aus der ersten Kammer direct entnehmen, ohne sie durch den Gloverturm durchgehen zu lassen. Übrigens können einige der neueren Schwefelsäure-Konzentrationsapparate auch die Gloverturmsäure verarbeiten, wie wir im 9. Kapitel sehen werden.

Bei Glovertürmen nach der Konstruktion von Herreshoff (S. 575), wo nur Quarzauskleidung und Füllung angewendet wird, kommt keine Tonerde in die Gloversäure, aber doch das Eisen und Arsen aus dem Flugstaub, so daß der Unterschied gegenüber anderen Türmen nicht bedeutend sein kann.

Eine interssante Anwendung des Gloverturmes ist die zur Verwertung der in der Nitroglycerin- und Nitrobenzolrückstandsäure enthaltenen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen; man macht diese in der chemischen Fabrik in Schönebeck und an vielen anderen Orten dadurch nutzbar, daß man diese Säure im Gloverturme herabfließen läßt und dadurch denitriert.

Denitrierung auf anderen Wegen.

Der Vorschlag von Garroway (Engl. Pat. Nr. 1673, 1883), die Denitrierung und Konzentration der Säure ohne einen Gloverturm mittels Tonschalen zu bewirken, welche in dem Gaskanale zwischen den Pyritöfen und der ersten Kammer aufgestellt werden, bietet sehr wenig Aussicht auf Erfolg in Bezug auf irgend vollständige Denitrierung, während dies eher von der Konzentration der Säure gelten wird, wie das im 9. Kapitel zu beschreibende Verfahren von Zanner zeigt.

Windus (Engl. Pat. Nr. 367, 1882) will die Nitrose, statt im Gloverturme, in den Kammern selbst dadurch denitrieren, daß man sie in Bewegung versetzt und die Entwickelung der Gase durch Luftverdünnung befördert. Die Bewegung soll auf mechanischem Wege oder dadurch bewirkt werden, daß man die Säure in dünnen Strahlen in die Bodensäure einfallen läßt. Es ist unnötig, zu bemerken, daß es unmöglich ist, auf diesem Wege eine Denitrierung zu bewirken.

Siebentes Kapitel.

Der Betrieb der Bleikammern.

Inbetriebsetzung der Kammern.

Um ein Kammersystem in Betrieb zu setzen, muß zunächst der Boden der Kammern mit Flüssigkeit bedeckt sein. Unbedingt notwendig ist dies bei allen den Kammern mit „Schiff", bei welchen die Seitenwände nicht mit dem Boden verlötet sind, sondern in dessen Aufstand lose hineinhängen, da hier ein hydraulischer Verschluß erforderlich ist, um die Gase innerhalb der Kammer zurückzuhalten. Man braucht aber nur so viel Flüssigkeit, daß die Seitenwände eben eintauchen; denn da beim Warmwerden der Kammer sich das Blei doch ausdehnt, und da zweitens die Flüssigkeit am Boden durch Kondensation fortwährend zunimmt, so wird der hydraulische Verschluß immer besser. Freilich wird man, aus später zu entwickelnden Gründen, es vorziehen, schon von vornherein die Säureschicht am Boden so tief zu machen, als es die zur Verfügung stehende Säure erlauben will. Nur im alleräußersten Notfalle sollte man Wasser zum Verschluß des Kammerbodens nehmen, und lieber mit ziemlichen Kosten Säure von anderen Fabriken ankaufen, um nur dieses zu vermeiden. Das Richtige, wenn man es tun kann, ist es, die Bodensäure gleich von vornherein mindestens 45° B. stark zu nehmen. Kann man dies nicht, so muß man wenigstens dieser Stärke so nahe zu kommen suchen, wie möglich. Der Grund, warum man es so sehr scheut, einen Kammerprozeß mit Wasser oder sehr schwacher Säure anzufangen, ist der, daß in diesem Falle die dampfförmig in die Kammer tretende Salpetersäure sich in der Bodenflüssigkeit auflöst und nun das Blei rasch angreift. Ja selbst wenn alle Salpetersäure schon durch schweflige Säure zersetzt wäre, so würde doch die Gegenwart von Wasser oder sehr verdünnter Säure auf dem Kammerboden die Bildung von Salpetersäure aus den niedrigeren Stickstoffoxyden (N_2O_4, N_2O_3 und NO) neu hervorrufen und andererseits zur Entstehung von Stickoxydul führen; auf beiden Wegen würde viel Salpeter verloren gehen und der Kammerprozeß ganz unregelmäßig werden. Abgesehen von alledem führt ein Beginnen des Kammerprozesses mit Wasser statt Säure dahin, daß man anfangs große Verluste erleidet, weil der

Schwefelsäurebildungsprozeß nur dann gut von statten geht, wenn am Boden der Kammer sich eine reichliche Menge von ziemlich starker Säure befindet, was später noch näher besprochen werden soll. Eher als eine Kammer mit Wasser zu beschicken, geht es an, im Falle ihre Seiten an den Boden angelötet sind, wo also ein hydraulischer Verschluß fortfällt, sie ohne Flüssigkeit in Gang zu setzen, obwohl man eine Schicht von etwa 10 cm Säure auf dem Boden auch solcher geschlossener Kammern vorzieht.

Angenommen, man habe die Kammer mit Säure wie oben angegeben beschickt, und die Schwefelöfen bezw. Kiesöfen so weit angewärmt, daß sie ihrerseits mit Schwefel oder Schwefelkies beschickt werden können, so stellt man die Verbindung zwischen ihnen und den Kammern her und läßt die Röstgase in die letzteren eintreten. Man gibt natürlich hinreichenden Zug, und läßt auch sofort Salpetersäure zutreten; dagegen gibt man anfangs keinen Wasserdampf, um die Bodensäure nicht zu verdünnen. Die Salpetersäure wird natürlich in derselben Weise wie im späteren Prozesse zugeführt, also entweder in dampfförmiger oder flüssiger Form, und zwar gibt man davon anfänglich sehr viel mehr, drei- oder viermal mehr, als man später nötig hat, da man ja in den Kammern erst einen Vorrat von Salpetergas anhäufen muß, welcher später nur in dem Maße erneuert zu werden braucht, wie Verluste eintreten. Man kann dabei die flüssige Salpetersäure viel schneller als die dampfförmige einführen, da man bei der letzteren an der Menge gebunden ist, die durch die Hitze der Röstgase in dem Salpeterofen verdampft werden kann; aber man darf die Schnelligkeit der Einführung auch bei der flüssigen Salpetersäure nicht übertreiben, weil man sie sonst nicht genügend vergasen kann und sie noch teilweise unzersetzt am Boden anlangt. Man wird mit etwa 12 bis 15 Teilen Salpeter (oder entsprechend Salpetersäure) auf 100 Schwefel anfangen, und dies fortsetzen, bis man in der letzten Kammer deutliche Gelbfärbung bemerkt; dann geht man allmählich herunter, bis man bei dem richtigen Verhältnisse ankommt.

Mac Culloch berichtet (Chem. News 27, 136), daß er seine Kammern in der Art in Gang setzt, daß er Dampf und Salpetergase aus der Kochtrommel (siehe später) fünf oder sechs Stunden einleite, ehe er die Gase aus den Kiesbrennern zulasse, und daß dann sofort die Kammer anfange, gut zu arbeiten und einmal schon in 12 Stunden Säure von 1,65 an den Tropfröhren gezeigt habe. Dies mag wohl so sein, aber Mac Culloch hat, um etwas Zeit und vielleicht auch etwas Salpeter zu sparen, der Dauer seiner neuen Kammern gewiß von vornherein einen großen Stoß gegeben, indem er ihnen fünf oder sechs Stunden nur Dampf und Salpetergas gab, wobei eine Menge Salpetersäure sich kondensieren mußte, und was er ferner an den Tropfröhren gewinnt, das verliert er wieder durch die vorgängige Verdünnung der Bodensäure. Sein Verfahren wird denn auch von seinen Kollegen durchaus nicht gebilligt.

Sobald man durch die Tropfröhren (Säuretische) oder Probestöpsel sich davon überzeugt, daß sich schon Schwefelsäure in der Kammer bildet, gibt man Wasserdampf (gewöhnlich am zweiten Tage), aber anfangs mit ganz besonderer Vorsicht. Dann sind alle Faktoren der Schwefelsäurebildung im Gange und es

gelten nun alle die Regeln, wie für den gewöhnlichen Betrieb. Wenn alles in Ordnung ist und man reichlich Salpeter aufwendet (der bei Anwendung eines Gay-Lussacturmes gar nicht verloren geht), so kann eine Kammer schon am vierten, selbst am dritten Tage nach ihrer Ingangsetzung in ganz regelmäßigem Gange sein.

Wir wollen gleich hier den entgegengesetzten Fall behandeln, daß der Betrieb eines Kammersystems behufs Reparaturen u. dergl. unterbrochen werden muß. Es kommt vor, daß dies nur einen oder zwei Tage dauern soll, worauf natürlich der regelmäßige Gang so schnell wie möglich und ohne zu großen Verlust an Salpeter wieder eintreten soll. Wenn man die nötigen Vorsichtsmaßregeln außer acht läßt, so kann hierbei so viel Salpetersäure erzeugt werden, daß das Kammerblei sehr leidet. Wir verfahren daher wie folgt. Zuerst stellt man die Beschickung der Kiesöfen ein, indem man gleichzeitig alle Öffnungen derselben dicht verschließt. Hierauf wird die Zufuhr von Salpetersäure abgestellt, der Dampf aber noch einströmen gelassen, so lange das Gas in der letzten Kammer noch irgend welchen Druck nach außen zeigt. Wenn dies aufgehört hat und im Gegenteil etwas Saugung eintritt, so schließt man das Ausgangsregister und läßt an irgend welchem Wasserverschluß, Mannloch und dergl. Luft eintreten, damit die Kammerwände nicht durch den äußeren Luftdruck einwärts gedrückt werden. Selbst jetzt wird noch viel Säure gebildet, wie die Tropftische zeigen; wenn die Tropfsäure auf 48° B. sinkt, sollte man den Dampf abstellen, und wenn gar keine Tropfsäure mehr kommt, alle Öffnungen verschließen. Wenn innerhalb dreier Tage nach der Abstellung die Kiesöfen wieder in Gang kommen sollen, so braucht man nur tüchtig Salpetersäure aufzugeben, um die Kammer wieder in Ordnung zu bringen; die Regulierung des Dampfes muß aber mit derselben Sorgfalt geschehen, als wenn man ein Kammersystem neu in Betrieb setzt.

Zufuhr von Luft (Zug).

Das Ziel eines regelmäßigen Kammerganges ist selbstredend folgendes: aus der gegebenen Menge Schwefel (Kies u. s. w.) die größtmögliche Menge Schwefelsäure zu erzeugen, und zwar mit dem kleinmöglichen Aufwande an Salpeter. Man kann auch gleich hinzusetzen, als weniger maßgebend, aber immerhin wichtig: Die Kammersäure schon an sich so stark zu machen, als es mit den ersten beiden angeführten Bedingungen und mit Schonung der Bleikammern vereinbar ist. Um nun obiges Ziel zu erreichen, muß die Aufmerksamkeit des Betriebsführers auf eine große Anzahl von Punkten gerichtet sein. Einige davon sind schon früher ausführlich besprochen worden und sollen hier nur noch kurz erwähnt werden; die anderen bedürfen ausführlicherer Besprechung.

Vollständiges Verbrennen des schwefelhaltigen Materials. Bei Rohschwefel ist dies fast selbstverständlich; bei Pyrit und Blende erheischt es doch großer Sorgfalt. Siehe darüber oben S. 271, 275, 287, 293, 312, 315 u. s. w.

Richtige Zusammensetzung der Röstgase. Auch darüber ist oben im 4. Kapitel das Nötige gesagt worden, und soll nur so viel hier wiederholt werden, daß bei Schwefel oder gutem Kies oder Blende die richtige Zusammensetzung der Röstgase so gut wie ganz von richtiger Regulierung des Zuges abhängig ist; auf S. 275 ff. ist dieses näher erörtert worden. Es ist auf S. 277 schon erwähnt, wie man, abgesehen von der chemischen Analyse der Röstgase, schon aus praktischen Anzeichen in den Kiesöfen beurteilen kann, ob der Zug gerade richtig ist. Aber auch bei den Kammern selbst muß man darauf achten (S. 477 ff.) und kann sich oberflächlich schon durch Öffnen der Glocken über den kleinen Mannlöchern oder der Tonstöpsel stets davon überzeugen, wie es in ihnen mit dem Zuge steht; weit vorzuziehen sind natürlich wirkliche Zugmesser, S. 492 ff. Im allgemeinen kann man folgende Regeln als ungefähre Anleitung aufstellen:

Bei einem Dreikammersysteme soll in der ersten Kammer Pressung nach außen herrschen, also das Gas beim Öffnen eines Stöpsels u. s. w. mit Gewalt herausströmen. In der mittleren Kammer sollen die Gase mit der äußeren Luft ziemlich im Gleichgewicht stehen; doch soll immer noch eher etwas Druck nach außen stattfinden, keinesfalls Saugung nach innen. In der letzten Kammer endlich darf schon eine, aber nur ganz schwache Saugung nach innen stattfinden, und erst hinter derselben, in dem Abzugsrohre, aber vor dem Zugregulator, muß die Saugung schon ganz deutlich sein; jedoch lassen manche Fabriken, z. B. die Rhenania (Auskunft von 1902), mit bestem Erfolge selbst die letzte Kammer noch mit Druck gehen und geben erst hinter dem Gay-Lussacturm Saugung. Knapp braucht den treffenden Vergleich, daß das Kammersystem einem von einem Fluß durchströmten See gleicht; die Geschwindigkeit der Strömung, wie sie an der Mündung herrscht, verliert sich im Inneren des weiten Beckens bis zum Nicht-mehr-wahrnehmbaren, tritt aber beim Ausfluß in dem engen Abzugsrohre wieder in der ursprünglichen Stärke auf. Nach Payens Précis de chim. industr. 1877, **1**, 318 beträgt die Geschwindigkeit der Gase in der Kammer nur 0,20 bis 0,25 m pro Minute. Man vergleiche auch die S. 436 angeführten Zugmessungen von Niedenführ.

Im allgemeinen kann man behaupten: der Zug in dem Systeme muß genügend sein, um richtigen Gang der Öfen und richtige Zusammensetzung der Gase zu erlangen, aber nicht höher. Man sollte dies nicht nur nach praktischen Anzeichen, sondern an der Hand der Gasanalyse beurteilen und man kann deshalb das oben Gesagte in die viel präcisere Formel fassen: man arbeite mit so viel Zug, daß man sich in den Röstgasen von Schwefel einem Gehalte von 11 Prozent, in denen von Pyrit einem solchen von $8^1/_2$ Proz. Schwefeldioxyd so weit annähert, als es die Verhältnisse gestatten, und daß man in den am Ende des Systems entweichenden Gasen noch fünf bis sechs Prozent Sauerstoff vorfindet.

Es gehört daher unbedingt zur Kontrolle des Kammerbetriebes, den Zug durch Untersuchung der Austrittsgase auf ihren Sauerstoffgehalt zu untersuchen, wie dies später genauer beschrieben werden wird. Aber man kann nicht sagen, daß man darüber schon einig wäre, welcher bestimmte

Sauerstoffgehalt im Austrittsgase vorgeschrieben ist. Man stimmt nur in dem Punkte unbedingt überein, daß ein gewisser Überschuß von Luft über die theoretische Menge in den Kammern erforderlich ist, um die Regeneration des Stickoxydes zu salpetriger Säure u. s. w. zu befördern und zu beschleunigen. Bode (Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 15) nimmt bei Schwefelkies 6 Vol.-Proz. freien Sauerstoffs in den am Ende des Systems abziehenden Kammergasen als ein Minimum an und gibt an, daß er bei 8 Proz. freien Sauerstoffs in den Austrittsgasen im Ausbringen ebenso gut, im Salpeterverbrauch eher noch etwas besser gearbeitet habe, als bei 6 Vol.-Proz. Nach Hasenclever (Hofmanns Bericht **1**, 170) hat Gerstenhöfer zuerst, nämlich 1866, die theoretisch beste Zusammensetzung der Röstgase berechnet, aber allerdings nur privatim einigen Fabriken mitgeteilt. Seine Zahlen, die von den S. 343 ff. gegebenen nicht sehr abweichen, sind für Verbrennung von Schwefel:

10,65	Vol.-Proz.	Schwefeldioxyd,
10,35	„	Sauerstoff,
70,00	„	Stickstoff,

und für Röstung von Schwefelkies:

8,80	Vol.-Proz.	Schwefeldioxyd,
9,60	„	Sauerstoff,
81,60	„	Stickstoff.

Auch Scheurer-Kestner nimmt den Gehalt der austretenden Gase = 6 Vol.-Proz. Sauerstoff an, was mit Gerstenhöfers Rechnung übereinstimmt. Er hat übrigens bewiesen (S. 351), daß der Sauerstoffgehalt der Röstgase erheblich kleiner, als nach jener Berechnung ist, augenscheinlich durch Bildung von Schwefeltrioxyd.

Dem stehen freilich einige andere Ansichten gegenüber. Vogt z. B. behauptet (Dingl. polyt. Journ. **210**, 105), daß man nur 3 bis 4 Vol.-Proz. Sauerstoff, keinesfalls über 5, im entweichenden Kammergase haben soll; über 5 Proz. Sauerstoff sei es schon „ganz schlechte Arbeit". Ich habe Ähnliches von anderen Praktikern gehört, aber die Mehrzahl derselben stimmt wohl mit diesem Urteile nicht überein. Das andere Extrem fand sich früher in den Tennantschen Fabriken, wo man die beste Arbeit, d. h. das größte Ausbringen an Schwefelsäure mit 10 Proz. Sauerstoff im Austrittsgase erreichen wollte, freilich bei etwas größerem Verbrauche von Salpeter, als wenn man bei 5 bis 6 Proz. Sauerstoff arbeitet (4 Proz. NO_3Na auf den beschickten Schwefel, statt 3 Proz.). Benachbarte Fabriken, welche unter ganz ähnlichen Umständen u. s. w. mit demselben Pyrit arbeiten, ließen nur 5 oder 6 Proz. Sauerstoff zu, und auch bei Tennants scheint man von obigem längst zurückgekommen zu sein.

Wenn es aber auch feststeht, daß ein gewisser Sauerstoffüberschuß, trotzdem seine Gegenwart das Gasvolumen erhöht, dafür die Reaktionen in den Kammern günstig beeinflußt, was uns nach den neueren theoretischen Ansichten als selbstverständlich erscheint, so steht es andererseits mindestens ebenso fest, daß ein zu großer Luftüberschuß das Ausbringen wesentlich verringert, und den Salpeter-

verbrauch ungemein steigert. Man erinnere sich z. B. an das über die ersten Versuche von Olivier und Perret mit Pyrit Gesagte (oben S. 281).

Nach meinen Ermittelungen steht heute die Sache so, daß man in Deutschland wohl im Minimum mit 4 Proz., im Maximum mit 8 Proz. Sauerstoff im Austrittsgase arbeitet, in Frankreich eher darunter (3 bis 4 Proz.), in England öfters darüber (7 bis 8 Proz.). Ich habe mich schon oben für einen Mittelwert von 5 bis 6 Proz. ausgesprochen, als für die meisten Fälle passend, würde aber eher ein wenig darunter als darüber Spielraum geben.

Zu starker Zug wirkt in verschiedener Art, je nachdem der Luftzutritt zu den Röstöfen in richtiger Weise reguliert ist oder nicht. Im Falle der Zugüberschuß schon bei den Öfen anfängt, werden sie zu heiß gehen; Schwefel wird unverbrannt sublimieren, besonders beim Verbrennen von Rohschwefel, aber selbst bei Schwefelkies, und bei letzterem werden sich Sauen bilden. Bei sehr starkem Luftüberschuß können übrigens die Öfen durch diesen gerade abgekühlt werden.

Wenn der Luftzutritt unter den Rosten der Kiesöfen richtig reguliert ist, so daß diese selbst nicht zu viel Luft bekommen, so muß zu starker Zug am Ende des Systems verminderten Druck in den Kammern hervorrufen; diese werden durch die geringsten Ritzen und Löcher Luft einsaugen und in extremen Fällen können die Kammerwände sich nach innen wölben.

In beiden Fällen aber kommt „falsche Luft" in die Kammer, die dann zu viel Sauerstoff und inerte Gase enthält und nicht voll ausgenutzt werden kann, während die zu reichlichen Austrittsgase sowohl Schwefeldioxyd wie Salpetergase mit fortnehmen. Wenn man Entweichen von Schwefeldioxyd durch Anwendung von mehr Salpeter vermeiden will, so gibt man dem Gay-Lussacturm zu viel zu tun, so daß er nicht mehr alles bewältigen kann und mehr Salpeter als nötig verloren geht.

Bei ungenügendem Zuge am Ende des Systems herrscht in den Kammern zu viel Druck, da die heißen Gase aus den Öfen nach wie vor ankommen; nach kurzer Zeit wird es an Sauerstoff fehlen, was die Analyse der Röstgase sowie des Endgases zeigen wird. Zuerst werden die Öfen zu heiß, da die kühlende Wirkung der Luft nicht ausreicht, und es bilden sich Sauen, worauf die Öfen kalt werden, das Erz unvollständig ausbrennt und der Prozentgehalt an SO_2 im Röstgase sinkt. Gewöhnlich blasen dabei die Öfen aus; zwar kann dies natürlich auch durch eine Verstopfung in den Kanälen verursacht werden, was man aber nicht mit dem eben beschriebenen Fehler verwechseln kann, da in diesem Falle der Druck in den Kammern nicht zu groß, sondern zu klein sein wird. Alles dies führt zu übermäßigem Salpeterverbrauch, da nicht genug Sauerstoff vorhanden ist, so daß Stickoxyd als solches fortgehen kann.

Sowohl Zugüberschuß wie Zugmangel geben als Folge obiger Erscheinungen: schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure, großen Verbrauch von Salpeter, Entweichen von Schwefeldioxyd in die Luft. Daß also die genaueste Regulierung des Zuges von ganz eminenter Wichtigkeit ist, bedarf keines weiteren Beweises.

Bei armen Erzen und solchen, deren Schwefelgehalt nicht leicht aus-

zutreiben ist; ferner auch bei solchen Konstruktionen von Kiesöfen, welche eine Menge von falscher Luft einströmen lassen (z. B. die alten belgischen), gelangt immer zu viel Luft in die Kammern, und wie sehr das Ausbringen darunter leidet, zeigt für den ersten Fall die Angabe von Knocke (Wagners Jahresber. 5, 148, 1859), wonach zu Oker aus 50 prozentigem Kies nur nicht ganz 100 (statt 300) 66 grädige Schwefelsäure auf 100 Schwefel erhalten wurden; für den zweiten Fall die von der belgischen Untersuchungskommission gefundenen Ausbringen in den vier dortigen Fabriken von 242, 237, 259 und 238 Teilen Monohydrats statt 306; freilich war in den Austrittsgasen 0,38 bis 1,26 Prozent Schwefeldioxyd nachzuweisen und sie enthielten von 11,7 bis 17,4, im Durchschnitt 15,3 Prozent freien Sauerstoff.

Die Regulierung des Zuges findet hauptsächlich, zuweilen sogar ausschließlich, am Austrittsende statt, mittels der S. 484 ff. beschriebenen Einrichtungen. Man kann sich dafür nicht allein auf die Regulierung an den Aschenfällen der Kiesöfen verlassen, da diese dem Zustande jedes einzelnen Ofens angepaßt werden muß. Man darf auch nicht übersehen, daß das Gasrohr zwischen den Öfen und dem Gloverturm teilweise durch Flugstaub verstopft sein kann. In diesem Falle wird der Zug bei den Öfen schlecht sein, wird aber kaum besser werden, wenn man auch das Austrittsregister am Ende des Systems so weit als möglich öffnet; dies wird nur bewirken, daß durch den kleinsten Ritz Luft in die Kammern eingesaugt wird und den Prozeß stört. Man kann dies nicht verkennen, wenn der Prozeß durch Untersuchung der Röst- und Austrittsgase regelmäßig kontrolliert wird; wenn das Austrittsgas genug oder mehr als genug Sauerstoff enthält, während das Röstgas aus den Öfen herausbläst, so muß dazwischen irgend welche Verstopfung sein, deren Ort man mit Hilfe der Wasserverschlüsse, Tonpfropfen oder noch besser durch Druckmesser (Anemometer, vergl. S. 492 ff.) leicht ermitteln kann. Im Gegenteil, wie wir gesehen haben, ziehen manche tüchtige Fabrikanten vor, so zu arbeiten, daß immer reichlicher Zug aus den Kiesöfen in die erste Kammer stattfindet, indem sie die Öfen so tief wie möglich stellen und einen großen und lose ausgesetzten Gloverturm anwenden; die Öfen blasen dann nie aus, und doch können die Kammern bis zum Ende, also bis vor dem Gay-Lussac, mit Druck nach außen, statt Saugung nach innen gehalten werden. Aber die lose Füllung wird den Nachteil haben, daß die Denitrierung im Gloverturm kaum vollständig sein wird. Man kann dies durch folgenden Ausweg vermeiden, der in besonderen Fällen sehr nützlich sein kann. Der Gloverturm wird so dicht wie nötig gefüllt, um ein wirksamer Denitrierungs- und Konzentrationsapparat zu bleiben. Von ihm läßt man die Gase in einem weiten Rohre noch 2 bis 3 m in die Höhe steigen und führt sie dann, mit Vermeidung von scharfen Krümmungen, abwärts in die Decke der ersten Kammer ein. Auf diese Art entsteht ein Gasheber, da das Gas in dem absteigenden Teile kälter und daher schwerer als in dem aufsteigenden ist (in schlimmen Fällen könnte man die Abkühlung im Sommer noch durch Berieselung mit Wasser verstärken); dies wird das Gas aus dem Turm ansaugen und somit den Pyritöfen mehr Zug geben, ohne doch auch am anderen Ende des Systems einen dort schädlichen Zug auszuüben. Man kann

dann ganz gut in der letzten Kammer noch mit Druck arbeiten, und erst hinter dem Gay-Lussacturme eine Saugung eintreten lassen. Natürlich kann man den Endzweck noch bequemer durch mechanische Zugbeförderung (S. 489) erreichen.

Ausnahmsweise läßt man auch hinter den Öfen noch Luft ein, meist vermittelst eines Injektors, welcher in der ersten Kammer angebracht ist und der mit dem Dampfe zugleich etwas Luft einführt (S. 484). Dies geschieht, wo die Röstgase allzu stark sind, besonders da, wo man die erste Luftzufuhr absichtlich niedrig hält, um heißere Gase zu erhalten, z. B. bei H. Glovers Schwefelofen (S. 242), in welchem die Säure durch die Wärme der Röstgase konzentriert wird.

Manche Betriebsleiter behaupten, daß man den Zug am Ende des Kammersystems nur ein für allemal zu regulieren brauche, da die atmosphärischen Bedingungen niemals so große Schwankungen zeigten, daß dies den Kammerbetrieb stören könne. Aber diese Meinung ist entschieden falsch. In den meisten Teilen von Europa erstrecken sich die Temperaturschwankungen zwischen äußerster Sommerhitze und Winterkälte auf 40° und darüber. Dies bedeutet, daß für je 1000 cbm Luft, welche in der kältesten Jahreszeit eintreten, in der heißesten Zeit 1150 cbm eingeführt werden müssen, vorausgesetzt, daß der Barometerdruck sich nicht geändert habe. Aber auch dieser kann um 30 mm und darüber schwanken, so daß z. B. 1000 cbm bei 760 mm Druck dasselbe Gewicht Luft wie 1041 cbm bei 730 mm bedeuten. Nimmt man beides zusammen (und sehr häufig kommen gerade niedrige Temperaturen mit hohem Barometerstande und hohe Temperaturen mit niedrigem Luftdruck vor), so können 1000 cbm Luft im Winter gleichwertig mit 1200 cbm im Sommer sein. Es liegt auf der Hand, daß so große Schwankungen, und selbst viel kleinere, wie sie von einem Tage zum anderen eintreten können, durch entsprechende Regulierung der Austrittsöffnung ausgeglichen werden müssen. Auch darf man nicht übersehen, daß der Winddruck die durch eine gegebene Öffnung austretende Gasmenge sehr stark beeinflußt, und dieser Umstand hat zuweilen einen sehr starken Einfluß auf den Zug, selbst wenn das Kiesofengebäude gebührendermaßen gegen die unmittelbare Wirkung von Windstößen auf die Aschenfälle geschützt ist.

Dem großen Mangel an quantitativen Angaben über die für verschiedene Teile des Kammersystems passenden Zug- und Druckverhältnisse ist wenigstens teilweise durch die Untersuchung von Nörrenberg (Chem. Ind. 1899, S. 48) abgeholfen worden, die allerdings von Eichhorn, ebend. S. 150, scharf kritisiert worden ist; vergl. auch Nörrenbergs Antwort, ebend. S. 237. Der erforderliche Druck läßt sich in den Kammern nur durch starken Auftrieb erzielen. Um einen solchen herzustellen, sollte die Niveaudifferenz zwischen den Öfen und dem Gloverturme so groß wie möglich gemacht werden. Das Eintrittsrohr von den Öfen nach dem Glover sollte gerade aufsteigen und die Gase mit der höchstmöglichen Temperatur abliefern. Beim Austritt der Gase aus dem Glover sollte deren Temperatur sehr wenig über der Temperatur der Hauptkammer betragen, und etwa abwärts zu führendes Gas muß möglichst abgekühlt werden. Aus der letzten Kammer darf das Gasrohr gegen den Gay-

Lussacturm hin ziemlich stark fallen; dieser gibt natürlich um so mehr Zug, je höher er ist und je weiter das Abzugsrohr.

Um den durch den Auftrieb aus den Öfen entstehenden Druck nicht allzu sehr abzuschwächen, müssen die Verbindungsröhren und -Kanäle einen genügenden Querschnitt haben, um die folgenden Geschwindigkeiten zu erzielen, mit Rücksicht auf die größtmögliche Produktion an normalem Röstgas, auf die an den verschiedenen Stellen sich gewöhnlich einstellenden Temperaturen und auf die unvermeidlichen Ungleichmäßigkeiten im Betriebe:

Etwa 0,5 m pro Sekunde in den (reinen) Ofenkanälen,
„ 1,0 „ „ „ im Eintrittsrohr in den Glover,
„ 0,8 bis 1 m pro Sekunde im Roste des Glovers,
„ 0,25 „ 0,5 m „ „ in der Füllung des Glovers (oder besser noch weniger),
„ 1,0 m pro Sekunde in dem zur letzten Kammer führenden Verbindungsrohre.

Die Geschwindigkeiten im Eintritts- und Austrittsrohre des Gay-Lussacturmes sollten derartig sein, daß, wenn man alle Druckverluste bis zum Ausgang des Gay-Lussacturmes von dem wirksamen Auftrieb abzieht, noch ein Wasserdruck von 2 mm am Gay-Lussac-Auslaß (bei gewöhnlicher Temperatur gerechnet) übrig bleibt. Dies ist rätlich, um das Register leichter regulieren zu können. Der Querschnitt des Gay-Lussacturmes sollte ebenso groß wie der des Gloverturmes oder nur wenig kleiner sein. Man soll ihn nicht proportional nach der Gasmenge und deren Temperatur berechnen, da man die Koksfüllung berücksichtigen muß. Geschwindigkeitsveränderungen, Krümmungen (besonders solche mit kleinem Radius) und Knierohre sollte man so viel wie möglich vermeiden. Wenn man die Kanten der Kammeraustrittsröhren abrundet, so kann man den Druckverlust für den Eintritt der Gase in die Leitung annähernd gleich Null setzen.

Hasenclever (Chem. Ind. 1899 S. 27) fand in einem speziellen Falle, daß ein Gloverturm bei gutem Zuge am Boden unten 2 mm und oben 5 mm Wasserdruck (nach außen) hatte; wenn aber unten 2 mm und oben 2,5 mm Druck war, so war der Turm verstopft. Er hebt aber ganz richtig hervor, daß man für den Druck an bestimmten Orten eines Kammerapparates nicht bestimmte Zahlen als allgemein giltig aufstellen könne, sondern diese durch Erfahrung für jeden besonderen Fall ermitteln müsse. Man vergleiche auch die vier von Niedenführ mitgeteilten Zahlen aus der Lazyhütte, S. 436.

Bei horizontalen Leitungen kann man den Druckverlust einfach aus den Anzeigen des Manometers abnehmen, aber man muß dabei eine sehr wichtige, von Hasenclever mitgeteilte Bemerkung von Dr. Drecker darüber beachten, daß die Höhenunterschiede der verschiedenen Teile der Apparatur auch Unterschiede im Luftdruck bezw. im Barometerstande bedingen, ohne deren Berücksichtigung Beobachtungen des Drucks durch ein Manometer ganz unverständlich werden. Wird z. B. am Gloverturm unten 2 mm, oben 5 mm Druck gemessen, so muß man oben noch den Unterschied im

Barometerstand zusetzen, welcher der Höhe des Turmes = 9,5 m entspricht, und welche für 15° und 750 mm Barometerstand beträgt:

$$\frac{1{,}294}{1 + \frac{15}{273}} \times \frac{750}{760} \times 9{,}5 = 11{,}5 \text{ mm Wasser.}$$

Mithin ist der Druck im Innern der Glover = 11,5 — (5 — 2) = 8,5 mm größer unten als oben. Dieser Druckunterschied muß einerseits die Gassäule tragen, andererseits die Bewegung der Gase bewirken. Das Gewicht der Gassäule berechnet sich bei Annahme eines spez. Gewichtes von 1,374, einer mittleren Temperatur von 222° (unten 350°, oben 95°) und einem Druck von 750 mm gleich

$$\frac{1{,}374}{1 + \frac{1}{273} \times 222} \times \frac{750}{760} \times 9{,}5 = 7{,}10 \text{ mm Wasser,}$$

oder 7,10 kg Druck pro Quadratmeter. Der Unterschied 8,5 — 7,1 = 1,4 gibt also den Druck in Millimeter Wassersäule an, welcher die aufsteigende Bewegung der Gassäule hervorruft.

Bezeichnet man den Unterschied des Gewichts einer Luftsäule gleicher Höhe und der Gassäule als Auftrieb, im vorliegenden Falle 11,5 — 7,10 = 4,40, so gibt der zwischen zwei beliebigen Punkten gemessene Druckunterschied, vermehrt um den Auftrieb, den Druckverlust. Im vorliegenden Falle ist der Druckverlust = — 3 (gemessener Druckunterschied) + 4,40 (Auftrieb) = 1,40. Diese Größe (1,40) würde bei einem verstopften Glover zunehmen und ist damit überhaupt ein Ausdruck dafür gefunden, welcher Druckverlust durch die Bewegung der Gase auf irgend einer Strecke des Bleikammersystems stattfindet.

In unserem Falle, ebenso wie fast immer bei chemischen Fabrikoperationen, ist es durchaus voreilig, anscheinend exakte mathematische Formeln als bindende Regel für die ausübende Praxis hinzustellen, wie es Sorel getan hat, indem er Cleggs Formeln für die Bewegung der Gase und Röhren auf Kammersysteme anwendete. Dies wird ganz und gar illusorisch gemacht durch die außerordentliche Kompliziertheit des Falles, verursacht durch die plötzliche Erweiterung von Röhren zu enorm viel größeren Kammerquerschnitten, durch die hin und wieder vorkommenden scharfen Winkel, durch die Temperaturwechsel und die chemischen Reaktionen, welche Änderungen im Volum der Gase und Dämpfe hervorrufen. Solche Formeln mögen denen imponieren, welche nicht Mathematiker sind, besonders wenn sie in das Gebiet der höheren Mathematik hineinragen, aber es ist mir im ganzen Gebiete der chemischen Technik kein einziger Fall bekannt, wo irgend welcher praktische Fortschritt durch die Aufstellung komplizierter mathematische Formeln erreicht worden wäre. Die Zeit dafür wird ja wohl kommen, aber erst dann, wenn noch viel mehr Grundlagen für die Elemente solcher Berechnungen durch entsprechend weitgehende Beobachtungen gelegt worden sind.

Zufuhr von Wasser (Dampf).

Die Regulierung des Wasserdampfes (oder Wasserstaubes) gehört zu den wichtigsten Teilen der Kammerbetriebsleitung und sollte stets in den Händen des verantwortlichen Betriebsleiters selbst sein. Eine der ersten Bedingungen, um ihm seine Aufgabe zu erleichtern, ist die, daß der Dampfdruck im Dampfkessel so gleichmäßig wie möglich bleibt, was selbstverständlich durch Registriermanometer oder selbsttätige Dampfregulatoren am besten erreicht wird (S. 465 und 467). Zwei- oder dreimal täglich muß die Runde um die Kammern gemacht werden; in manchen Fabriken geschieht dies sogar alle zwei Stunden. Es ist ein Vorteil des Wasserzerstäubungssystems (S. 470 ff.), daß in der Menge des Wassers hierbei keine Schwankungen eintreten; freilich können dann andere Schwierigkeiten auftreten (S. 472).

Man muß sich erinnern, daß der Gloverturm die erste Kammer eines Systems mit einem erheblichen Teile des für sie erforderlichen Wasserdampfes versieht. Daher muß man dieser Kammer viel weniger Dampf oder Wasserstaub als bei Abwesenheit eines Gloverturmes zuführen, und die Stelle, wo die Ausströmungen angebracht werden, wird dadurch gleichfalls beeinflußt (S. 467 und 468).

Ein ungefähres Kennzeichen dafür, ob zu wenig oder zu viel Dampf in der Kammer ist, wird zuweilen in dem Aussehen der auf oder neben den Kammern angebrachten Glasglocken (S. 445 und 446) gesucht. Wenn diese einen dicken Überzug von Kammerkristallen haben, die man als solche sofort daran erkennt, daß sie bei Befeuchtung grün werden, so ist augenscheinlich zu wenig Dampf vorhanden. Wenn aber die Glasglocken von Feuchtigkeit tropfen, so ist zu viel Dampf in der Kammer. Das darf natürlich immer nur mit den anderen Anzeichen kombiniert werden.

Das Hauptkennzeichen für die Zulassung von Dampf oder Wasser ist die Stärke der in der Kammer fabrizierten Säure, sowie sie in den Tropftischen (S. 443) und in der Bodensäure bemerkt wird. Diese beiden stimmen nie überein; die Tropfsäure ist manchmal stärker, manchmal schwächer als die Bodensäure (vergl. S. 610). In langen Kammern besteht ein bedeutender Unterschied zwischen dem vorderen und dem hinteren Teile; solche Kammern müssen mit zwei oder mehr Tropftischen versehen sein.

Bedeutende Meinungsverschiedenheiten bestehen nun allerdings darüber, welches die beste Stärke der Säure für richtigen Kammerbetrieb ist, d. h. für das beste Ausbringen, die größte Produktion in einem gegebenen Kammerraume und den kleinsten Verbrauch an Salpeter. Im allgemeinen steht es fest, daß in der großen Mehrzahl der englischen Fabriken die Kammersäure viel stärker als in den meisten kontinentalen Fabriken gehalten wird. Die ersteren halten die Säure in der Hauptkammer meist auf 54 bis 57° B. und die Tropfsäure 2 bis 3° höher, während man auf dem Kontinent die Kammersäure 50 bis 51° B. oder höchstens 53° B. macht (in Frankreich meist 52° B.). In der Rhenania läuft die Bodensäure mit 50° bis höchstens 53° B. ab. Die Tropf-

säuren sind etwas schwächer (1902). In Amerika findet man meist 52° B., ganz ausnahmsweise bis 55° B.

Es ist kaum nötig, zu bemerken, daß sowohl die englischen wie die kontinentalen Fabrikanten fest glauben, daß sie im Rechte seien, die Ersteren mit ihrer stärkeren, die Letzteren mit ihrer schwächeren Säure. Beide behaupten, daß nach ihrem, und nur nach ihrem Verfahren die besten Ergebnisse erzielt werden. Es ist schwer, wenn nicht geradezu unmöglich, diese Frage durch Vergleichung der von den verschiedenen Fabriken über die Stärke der Säure, das Ausbringen, den Salpeterverbrauch, den Kammerraum u. s. w. gemachten Angaben zu entscheiden. Diese Schwierigkeit entsteht durch die Komplikation der Bedingungen, welche einander wieder weiter beeinflussen, und durch die häufig vorkommende Ungenauigkeit und Unvollständigkeit der erhältlichen Zahlen. Wenn ich daher meine Meinung über diese Frage ausspreche (welche von der in der ersten Auflage, S. 327 gegebenen abweicht), so muß ich dies mit allem Vorbehalt tun.

Alle Theorieen des Bleikammerprozesses deuten darauf, daß es vorteilhafter sein muß, schwächere als stärkere Säure zu machen. Hurter (Dynamische Theorie, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 10) kommt zu dem Schlusse, daß der Kammerraum umgekehrt proportional der Menge der anwesenden Stickstoffoxyde und derjenigen des in Gasform vorhandenen Wassers ist; in anderen Worten, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Menge der in einem gegebenen Kammerraume erzeugten Säure größer ist, wenn man schwache als wenn man starke Säure macht. Freilich ist das von ihm a. a. O. dafür gelieferte Beweismaterial aus wirklichen Betriebsresultaten sehr dürftig und für sich ganz gewiß nicht entscheidend; dies ließ sich nicht vermeiden, da für seinen Zweck nur solche Fabriken hineinbezogen werden konnten, welche nicht mit Glover- und Gay-Lussactürmen versehen waren. Jedenfalls kann man aber aus dem gelieferten Material nicht zu dem entgegengesetzten Schlusse kommen.

Die von dem Verfasser aufgestellte Theorie, sowie die sehr ähnliche von Sorel (vergl. den Schluß dieses Kapitels) führen ebenfalls dahin, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Schwefelsäurebildung durch einen größeren Betrag von Wasser bis zu dem Punkte befördert wird, wo ein Überschuß des Wassers andere, schädliche, Reaktionen hervorrufen muß.

Ein anderer in Betracht zu ziehender Punkt ist der, daß es in der Praxis unmöglich ist, einen gewissen Verlust an Salpeter in Form von in der Kammersäure aufgelöster Nitrosylschwefelsäure zu vermeiden, daß aber die Tendenz der Kammersäure, Salpeter in dieser Form zurückzuhalten, mit ihrer Konzentration schnell zunimmt. Die Theorie verlangt daher auch aus diesem Grunde, daß die Kammersäure schwächer gehalten werde. Wie es sich damit in der Praxis verhält, könnte man nur durch Zusammenstellung einer großen Anzahl von zuverlässigen Daten nachweisen, was nach obigem seine großen Schwierigkeiten hat. Es ist eine Tatsache, daß zuweilen „blasse" Kammern die Folge eines Mangels an Dampf, d. h. einer zu großen Konzentration der Säure sind, und daß man diesem Übelstande durch weiteres Öffnen der Dampfhähne abhelfen kann, was sofort eine Rötung der Kammeratmosphäre hervorruft.

Die Praxis der meisten kontinentalen Fabriken, einschließlich solcher deutscher

und österreichischer Fabriken, in denen die verschiedenen Fabrikationsprozesse im Laboratorium mit großer Sorgfalt verfolgt werden und welche nach allgemeiner Annahme am vollkommensten arbeiten, steht mit den oben angeführten Theorieen in Übereinstimmung und kommt darauf hinaus, daß in der Hauptkammer, aus welcher die Säure für den Verbrauch oder Verkauf abgelassen wird, die Säure nicht über 52° B., besser aber nur auf 50 bis 51° B. gehalten wird. Auf diesem Wege wird das Maximalausbringen und der Minimalverbrauch von Salpeter erreicht.

Der gewöhnliche und in der Tat der einzige vernünftige Beweggrund der englischen Fabrikanten dafür, ihre Kammersäure so viel stärker zu machen, ist natürlich der, daß sie dadurch die Kosten und Mühe der Konzentration der Schwefelsäure für Verkauf und Verbrauch ersparen. Aber in den meisten Fällen kommt hierauf nichts an. Für die Superphosphatfabrikation, welche eine ungeheure Menge Schwefelsäure verbraucht und viele Säurefabriken ausschließlich beschäftigt, ist 51° B. vollkommen stark genug. Für die Fabrikation von Sulfat, für den Verkauf und die Darstellung von 66 grädiger Säure wird allerdings höhere Konzentration erfordert. Aber in jeder mit Glovertürmen versehenen, das heißt in jeder überhaupt richtig ausgestatteten Fabrik, wie sie die große Mehrzahl bilden, besteht keinerlei Schwierigkeit, alle Säure ganz kostenlos auf 60° B. zu bringen, selbst wenn man von Kammersäure von 51° B. ausgeht, und dasselbe Ziel kann man auch ohne Glovertürme, behufs weiterer Konzentration in Platinkesseln, durch Benutzung der verlorenen Hitze der Pyritöfen erreichen.

Vor längerer Zeit schlug P. W. Hofmann (Berl. Ber. 3, 5) auf Grund der (irrigen) Annahme, daß schweflige Säure in Berührung mit Salpetersäure und Schwefelsäure von 1,5 spez. Gew. viel Stickoxyd erzeuge, vor, den Dampf in der ersten Kammer, d. h. bei seinem System einer Vorkammer von nur 100 cbm Inhalt, so weit zu vermindern, daß sich darin Säure von 1,7 spez. Gew. bildet; die hierbei viel Salpeter aufnehmende Säure läßt man in die darauf folgende große Kammer laufen, wo sie sich verdünnt und ihren Salpeter abgibt. Nach seiner Angabe hätte er durch dieses Verfahren 1 Tl. Salpeter auf 100 Tle. Schwefel erspart; aber die Angaben über seinen früheren Salpeterverbrauch und das Ausbringen an Säure fehlen, und da außerdem sein Kammersystem nicht mit Gay-Lussac- und Glovertürmen versehen war, so läßt sich auf obige Ersparnis kein Schluß über die Nützlichkeit seines Vorschlages bauen, über welche in dem 21. Bde. der Chemical News (p. 132, 164, 189, 200, 224) eine lebhafte Erörterung stattgefunden hat. Man übersah dabei fast ganz, daß Hofmanns kleine Vorkammer von 100 cbm Inhalt sehr wenig mit einer gewöhnlichen englischen ersten Kammer von mehr als der zehnfachen Größe gemein hat. Abgesehen von allen anderen Gründen würde die bei Hofmanns Verfahren unvermeidlich eintretende weit stärkere Abnutzung der Kammer im Falle einer kleinen Vorkammer weit weniger Bedeutung, als bei einer großen Kammer haben. Aber aus den oben angegebenen Gründen erscheint Hofmanns Verfahren im Prinzip unrichtig, und hat auch bei praktischen Versuchen keinen nachhaltigen Erfolg gehabt.

In England hat man neuerdings (seit 1889), jedenfalls ohne jede Beziehung auf Hofmanns im Jahre 1867 gemachten Vorschlag, in einigen Fabriken in Lancashire angefangen, in der ersten Kammer die Säure bis zu 59,5° B. (70° D.) stark zu machen. Selbstredend darf man diese Säure bei ihrem starken Salpetergehalte nie direkt verwenden, sondern muß sie sämtlich durch den Gloverturm gehen lassen; da sie aber hier zu stark und zu unvollkommen denitriert werden würde, so muß man zugleich etwas Wasser durch den Turm laufen lassen. In einer der von mir besuchten Fabriken gab man an, daß man mit dem gewiß niedrigen Kammerraume von 1,06 cbm pro Kilogramm Schwefel das ausgezeichnete Ausbringen von 2075 kg 96 proz. Sulfats auf 1000 kg Pyrit, bei dem sehr geringen Verbrauch von 6,7 kg Salpeter auf 1000 kg Pyrit erreiche. Man schrieb dieses günstige Resultat in erster Linie den dort außergewöhnlich großen Gay-Lussactürmen, zweitens aber dem oben erwähnten Verfahren zu, durch welches eine ungewöhnlich große Menge Salpeter in den Bleikammern in Zirkulation erhalten wird. Es wurde nicht in Abrede gestellt, daß dabei die Kammern mehr Abnutzung erlitten; man meinte aber, daß dies durch die sonstigen Vorteile mehr als aufgewogen würde.

Zu der Zeit, als ich jene und einige nach demselben Verfahren geleitete Nachbarfabriken besuchte, war keinesfalls schon genügend Zeit verstrichen, um ein unwidersprechliches Ergebnis über das Ausbringen und den Salpeterverbrauch zu erlangen. Jedermann weiß, daß hierzu viele Monate gehören, um darin sicher zu gehen und zufällige Gewinne und Verluste zu vermeiden. Aber selbst angenommen, daß die erwähnten Betriebsresultate auf die Länge fortdauern sollen, so bin ich doch der Meinung, daß man dieselben mehr auf Rechnung der kolossalen Gay-Lussactürme (4,3 m Weite und 18 m Höhe) als darauf setzen sollte, daß die Kammersäure bis zu der bedenklichen Konzentration = 59,5° B. getrieben wird. Die große, in der Bodensäure aufgelöste Menge von Salpeter kann zur Oxydation der schwefligen Säure jedenfalls nur wenig beitragen; ihre Arbeit kann nur beim Hinunterlaufen im Gloverturme verrichtet werden. Aber ganz derselbe Zweck läßt sich doch bei schwächerer Kammersäure dadurch erreichen, daß man den Gloverturm mit mehr Salpeter versieht, entweder (zum ersten Male) in Form von Salpetersäure oder (später kontinuierlich) in der von Nitrose vom Gay-Lussacturm; der verhältnismäßig untätige Vorrat von Salpeter am Boden der ersten Kammer wird dadurch bedeutend verringert und der zugestandenermaßen viel stärkere Angriff der Kammer und des Gloverturms vermieden. Aus den oben gegebenen Gründen ist es auch wahrscheinlich, daß im letzteren Falle weniger Kammerraum als im ersteren gebraucht wird.

Es ist schwer, eine allgemeine Regel über die Stärke aufzustellen, auf welcher die Tropfsäure der ersten Kammer gehalten werden sollte. In der einen Fabrik ist die Tropfsäure nur 1°, in der anderen vielleicht 5° B. stärker als die Bodensäure, in anderen wieder ist sie stets schwächer als die letztere. Hier hängt alles von der Stellung der Tropftische ab; so viel aber steht fest, daß bei einem und demselben Kammersystem der Unterschied zwischen der Stärke der Tropfsäure und der Bodensäure fast konstant ist, und daß der Betrieb dem entsprechend geleitet werden muß. Im Durchschnitt zeigt die

Tropfsäure, wenn sie nicht von den Kammerwänden, sondern vom Inneren entnommen wird, etwa 3° B. mehr als die Bodensäure; aber dies bezieht sich nur auf die gewöhnliche Betriebsweise, nicht auf die oben beschriebene, bei der man die Bodensäure auf 59,5° B. bringt, wo dann auch die Tropfsäure nicht viel oder gar nicht stärker ist. Wo man letztere von den Kammerwänden entnimmt, ist sie meist etwas schwächer als die Kammersäure.

Wir haben früher (S. 472) gesehen, daß die Wasserdampfspannung sowohl nach der Temperatur als auch nach der Konzentration der Säure schwankt, und daß z. B. bei 80° dicht an der Kammerwand eine Säure von $52^1/_2$° B. genau dieselbe Spannung hat, wie sie nur 6 cm weit im Inneren, bei 95°, eine Säure von 56,5° B. besitzt. Sorel beobachtete, daß die an verschiedenen Punkten desselben Querschnittes der Kammer gesammelten Säuren in der Tat solche Unterschiede der Konzentration zeigten, und schloß daraus, daß ihre Wasserdampfspannung überall im Gleichgewicht steht. Danach wäre es nutzlos, die Tropfsäuren verschiedener Kammersysteme zu vergleichen, wenn sie nicht (was selten vorkommt) in genau derselben relativen Stellung aufgesammelt worden sind.

Die Stärke der Säure in den mittleren Kammern (zwischen der ersten und letzten Kammer) ist stets geringer als in der ersten Kammer. Bei einem System von drei Kammern ist die Säure in der zweiten etwa 3° B. schwächer als in der ersten; aber wenn die erste Säure von 59,5° B. enthält, so ist der Unterschied weit größer. Bei Systemen von vier oder mehr Kammern ist die Abnahme der Konzentration natürlich eine langsamere.

Die letzte Kammer wird auf sehr verschiedener Stärke gehalten, je nachdem sie mit einem Gay-Lussacturm verbunden ist oder nicht. Im letzteren Falle beträgt die Stärke der Säure nie über 40° B., zuweilen sogar nur 30° B. oder darunter. Man kann sie auch gar nicht leicht höher bringen, da hier nur noch wenig Schwefeldioxyd übrig ist und nicht viel Salpeter darin sein darf, wenn man nicht enorm viel davon verlieren will. Daher wird nur wenig Säure hier gemacht und diese ist nur schwach. Solch' schwache Säure aber, selbst schon bei 40° B., verursacht die Bildung von viel Salpetersäure, welche das Kammerblei angreift und auch sonst schädlich ist. Daher war bei der alten Betriebsweise ohne Salpetersäureaufhalter die letzte Kammer immer eine wunde Stelle der Anlage.

Wenn aber, wie es heute allgemein für normal gilt, ein Gay-Lussacturm vorhanden ist, so liegt kein Grund vor, die letzte Kammer unter 45° B. oder eher etwas darüber zu halten. Man braucht dann keine Salpetersäurebildung zu besorgen, und die Gase werden vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussacturm besser getrocknet. Das Verfahren mancher Werke, in der letzten Kammer bis zu 40 oder 42° B. herabzugehen, ist nicht zu billigen.

Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 301) entnimmt, wie viele andere, die Tropfsäure stets den Verbindungsröhren, weil man dabei viel schneller zum Ziele komme, übersieht aber, daß dies von der weit größeren Abkühlung in diesen Röhren kommt und daher den Vorgang in den Kammern nicht genau repräsentiert. Da aber diese Stelle auch sonst so häufig zur An-

bringung von Tropfgefäßen benutzt wird, so seien hier die spezifischen Gewichte angegeben, welche Crowder in seinen Vierkammersystemen nach langer Erfahrung für die richtigsten hält:

Zwischen Gloverturm und 1. Kammer . .	1,475 bis 1,525
„ 1. und 2. Kammer	1,65
„ 2. „ 3. „	1,61
„ 3. „ 4. „	1,525
„ 4. Kammer ohne Gay-Lussacturm .	1,425

Sobald die Tropfsäure zwischen der ersten und zweiten Kammer unter 1,65 spez. Gew. falle, verbrauche man mehr Salpeter.

Sorel gibt folgende Vorschriften für die Stärken der Säuren in einem System von 3 Kammern:

	Tropfsäure inwendig	Tropfsäure von den Wänden	Säure im Kammerschiff
1. Kammer { 1. Hälfte . . . 2. „ . . .	57 bis 58° B. 60° B.	51 bis 54° B.	54,5 bis 55° B.
2. Kammer	52 bis 53° B.	42 bis 43° 1. Hälfte 45 bis 47° 2. „	48 bis 48,5° B.
3. Kammer	50 bis 52° B.	45 bis 50° B.	48 bis 48,5° B.

Wir werden nun die üblen Folgen einer falschen Wasserzufuhr (als Dampf oder zerstäubt) zu den Kammern beschreiben.

Die erste und nächstliegende Folge von übermäßig großer Dampfzufuhr ist die, daß die Säure zu schwach wird. Aber dies ist von minderem Belang als das, was darauf folgt. Wenn die niedrigeren Stickstoffoxyde mit Überschuß von Sauerstoff (der in den Kammern stets vorhanden ist) und zu gleicher Zeit mit Überschuß von Wasser zusammentreffen, so finden folgende Reaktionen statt:



$$2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,NO_3H$$



$$N_2O_3 + 2\,O + H_2O = 2\,NO_3H.$$

Das heißt: sie werden in Salpetersäure verwandelt, welche 1. den Säurebildungsprozeß weit weniger gut als die niedrigeren Stickstoffoxyde befördert, und welche 2. großenteils in flüssiger Form von der Bodensäure aufgenommen wird, wo sie auf das Blei einwirken kann. Auch die salpetrige Säure für sich zerfällt in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd (S. 186). Solange die Bodensäure noch ziemlich stark ist (bis 45° B.), wird sie die Salpetersäure nicht lange behalten, sondern bei Einwirkung der schwefligen Säure wieder als niedere Stickstoffsäuren abgeben; aber bei Andauern der überschüssigen Dampfzufuhr wird sie bald die Salpetersäure gelöst behalten; da der Schwefelsäurebildungsprozeß eben dadurch gestört ist, so wird selbst derjenige Dampf, den man anfangs noch gebraucht hätte, nicht mehr zur Bildung von Schwefelsäure verwendet, sondern als Wasser niedergeschlagen, und somit die Verdünnung der Bodensäure in potenziertem Grade beschleunigt.

Wenn einmal dieser Fall eingetreten ist, so ist eine Abhilfe nicht immer ganz einfach und leicht; es genügt nicht allein Absperrung des Dampfes[1]), sondern man braucht viel mehr Salpeter, und doch kommt die Bodensäure nur allmählich auf ihre normale Stärke; inzwischen fällt die Produktion, bei sehr gesteigertem Salpeterverbrauch, und der Angriff auf das Blei hat permanenten Schaden gestiftet. Man sieht daraus, wie großen Schaden ein Übermaß von Dampf anrichtet, und wie sorgfältig man darauf achten muß, daß die Stärke der Säure nicht unter das richtige Maß zurückgehe. Außerdem zeigt auch das Blasserwerden der Kammern schon bald, wenn zu viel Dampf vorhanden ist, und man sieht häufig eine blasse Kammer in einer Stunde wieder rot werden, nachdem man den Dampfstrom in ihr gemäßigt hat.

Ein Überschuß von Wasserdampf hat auch noch eine andere schlimme Folge, welche erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäureprozesses, näher erläutert werden soll, nämlich die Bildung von Stickoxydul oder gar Stickstoff aus den Stickstoffsäuren, statt daß die Desoxydation derselben nur bis zum Stickoxyd vor sich ginge; jene beiden Körper, Stickoxydul und Stickstoff, sind bekanntlich nicht mehr imstande, sich durch Sauerstoff wieder in Stickstoffsäuren zu oxydieren, sondern entweichen mit den anderen Gasen und bilden also eine Quelle für Salpeterverlust.

Wir wollen nun den umgekehrten Fall in Betracht ziehen, wo die Kammern zu wenig Dampf empfangen. Nach der im 9. Kapitel zu entwickelnden Theorie des Bleikammerprozesses muß dies die Bedingungen zur Bildung der Schwefelsäure verschlechtern, da die als Zwischenkörper entstehende Substanz, die Nitrosylschwefelsäure, dann nicht vollständig in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt werden kann. Sie wird sich in diesem Falle entweder in fester Form als „Kammerkristalle" absetzen oder in der Bodensäure auflösen. In der Praxis kommt es selten vor, daß ein Wassermangel bis zum Auftreten von Kammerkristallen in der Kammer selbst führt; öfter treten diese in den Verbindungsröhren auf. Aber um so allgemeiner, ja ganz unvermeidlich ist es, daß sich etwas „Salpeter" (d. i. eben hier wirklich Kammerkristalle) in der Bodensäure auflöst. Wir werden später sehen, daß eine gewisse Menge „Salpeter" in richtig arbeitenden Kammern auch in der Bodensäure vorkommen muß; wenn es aber an Dampf fehlt, so wird diese Menge bedeutend vergrößert, teils durch einen Mangel an Wasser in dem in der Kammer schwebenden Säurenebel, wodurch viel Nitrosylschwefelsäure der Zersetzung entgeht, teils durch zu große Konzentration der Bodensäure, welche bewirkt, daß sie mehr „Salpeter" in Lösung hält. Dadurch wird der Salpeter seiner eigentlichen Wirkungssphäre, nämlich der Kammeratmosphäre, entzogen, und viel Schwefeldioxyd entgeht der Oxydation. Wo die Kammersäure direkt zur Verwendung kommt, ohne durch den Gloverturm durchzugehen, ist dieser Salpeter endgiltig verloren. Alle diese Folgen treten natürlich weniger leicht ein, wenn die Bodensäure nicht zu

---

[1]) Es ist kaum nötig, zu bemerken, daß hier und an allen analogen Stellen nur der Kürze wegen nicht immer neben „Dampf" auch noch „zerstäubtes Wasser" angeführt ist.

stark gehalten wird; in diesem Falle ist mehr Gelegenheit gegeben, einen zeitweiligen Mangel an Dampf, wie er sich durch die Untersuchung der Tropf- und Bodensäuren auf Konzentration und Salpeter kundgibt, ohne weiteren Nachteil wieder zu verbessern.

Außerdem wirkt ein Mangel an Dampf auch noch in der Weise, daß die Schwefelsäure, da sie zu konzentriert wird, die Bleikammern etwas angreifen kann. Solange die Stärke der Säure nicht über 60° B. geht (und dies dürfte doch auch bei sehr fehlerhaftem Betriebe nur höchst selten eintreten), braucht man diesen Nachteil nicht sehr zu fürchten.

Aus guten Gründen gibt man der letzten Kammer bei Vorhandensein eines Gay-Lussacturmes stets sehr wenig, ja bei kleineren Nachkammern häufig gar keinen Dampf mehr. Man kann aber hierin auch zu weit gehen, und findet dann trotz tiefroten Aussehens der Kammerluft doch ein schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure, wenn eben das zur Bildung derselben nötige Wasser gemangelt hat und SO_2 und O getrennt nebeneinander fortgegangen sind. Dieser Fall tritt besonders leicht ein, wenn die Kammerluft nicht ein etwas trübes, sondern ein ganz durchsichtiges, klares Rot zeigt.

Im allgemeinen also sieht man, daß die Nachteile einer zu geringen Zulassung von Dampf lange nicht so ernst sind, als die eines Überschusses davon.

Hurter (The Manufacture of Sulphuric Acid, Liverpool 1882, S. 16) gibt die folgenden Regeln zur Benutzung bei der Beobachtung der Menge und Konzentration der Tropfsäuren.

1. Wenn die Stärke der Tropfsäuren richtig, aber die Menge zu gering ist, so fehlt es an Salpeter.

2. Wenn die Stärke zu hoch und die Menge nicht allzu gering ist, enthält die Kammer sehr viel Salpeter; ist aber die Menge gering, so fehlt es an Dampf.

3. Wenn die Stärke zu niedrig, aber die Menge gut ist, so hat die Kammer zu viel Dampf. Wenn aber bei niedriger Stärke es auch an der Menge fehlt, so hat die Kammer sehr wenig Salpeter.

Es ist unnötig, zu sagen, daß diese sehr nützlichen Regeln zuweilen sehr irre führen können, da die Umstände ja zu kompliziert sind, wenn man sie nicht durch direkte Beobachtungen des Salpetergehaltes, der Temperatur und der Zusammensetzung der ein- und austretenden Gase nach den später zu gebenden Anweisungen ergänzen würde.

Zufuhr von Salpeter.

Es ist ganz klar, daß diejenigen Ingredienzien, aus denen Schwefelsäure aufgebaut wird, nämlich Schwefeldioxyd, atmosphärischer Sauerstoff und Wasser, den Kammern in Verhältnissen zugeführt werden müssen, welche nur innerhalb sehr enger Grenzen schwanken, da irgend welcher größerer Überschuß oder Mangel eines derselben einen entsprechenden Verlust hervorrufen muß. Wenn wir die Menge des Schwefeldioxyds als Ausgangspunkt nehmen, so wird die Zufuhr von Wasser so geregelt, daß eine fast konstante Konzentration der Kammersäure

erhalten wird, und in gleicher Weise wird die Zufuhr von Luft durch den Zug in der Art reguliert, daß ein gewisser notwendiger Überschuß von Sauerstoff, aber nur dieser, im Austrittsgase gefunden wird. Aber die Sache verhält sich anders mit demjenigen Reagens, welches nicht in die Zusammensetzung des Endproduktes eingeht und nur als Zwischenkörper für die Vereinigung von SO_2, O und HO_2 dient, ohne der Theorie nach am Ende des Prozesses eine wirkliche Veränderung eingegangen zu sein, welches man also heute als „Katalysator" oder richtiger als Pseudokatalysator bezeichnet. Wir reden natürlich von „Salpeter", unter welchem Ausdrucke wir alle jene Stickstoffverbindungen verstehen, welche in der Fabrikation der Schwefelsäure eine Rolle spielen, gleichviel in welchem Oxydations- oder Verbindungszustande sie sich in einem gegebenen Augenblicke befinden mögen. Es ist fast selbstverständlich, daß der Säurebildungsprozeß mehr oder weniger schnell durchgeführt werden kann, indem man mehr oder weniger Salpeter zuführt, und daß dies seinen Ausdruck in dem größeren oder kleineren Raume findet, den der Prozeß in Anspruch nimmt. In der Tat kann die Zufuhr von Salpeter in ziemlich weiten Grenzen hin und her schwanken, je nachdem der Kammerraum so voll als möglich ausgenutzt werden soll oder nicht, und bis zu einer gewissen Grenze kann man sagen, daß die Zufuhr von Salpeter im umgekehrten Verhältnisse zu dem gegebenen Kammerraume stehen muß. Aber auch hier bestehen gewisse Grenzen, sowohl nach oben wie nach unten hin. Wenn die Zufuhr von Salpeter zu gering ist, so werden die Reaktionen zu träge und sehr schlimme Folgen treten ein, welche durch keinen noch so großen Kammerraum vermieden werden können; wird aber zu viel zugeführt, so steigt die Temperatur zu hoch, das Kammerblei wird angegriffen und ein Teil des Salpeters kann nicht mehr wiedergewonnen werden, wie wir später sehen werden.

Die Zufuhr von Salpeterverbindungen muß nach ganz verschiedenen Grundsätzen reguliert werden, je nachdem man mit oder ohne Gay-Lussacturm arbeitet. Im letzten Falle kommt es darauf an, nicht zu viel Salpetergase in der letzten Kammer zu haben; denn alles, was aus ihr entweicht, ist faktisch verloren. Man hält daher die vorletzte Kammer noch stark gelb oder rot, um den Säurebildungsprozeß darin zu befördern, dagegen die letzte Kammer nur ganz schwach gelb. Die Bodensäure, welche man ja meist in diesem Falle nur etwa 30° B. oder noch darunter stark werden läßt (s. S. 611), wird die Salpetergase zum Teil als Salpetersäure absorbieren, und es wird also nicht alles von diesen Stickstoffverbindungen verloren gehen können. Man erreicht diesen Zustand der letzten Kammer hauptsächlich dadurch, daß man ihr ziemlich viel Dampf zuführt; aber man sieht sofort, daß in dieser Kammer eigentlich sehr wenig Arbeit geleistet werden kann, wenn man nicht ganz enorm viel an Salpetergasen verlieren will, denn nur bei reichlicher Gegenwart derselben geht der Prozeß der Oxydation der schwefligen Säure vollständig durch die ganze Kammer vor sich. Man muß daher entweder das eine oder das andere tun: entweder muß man eine große Menge von Salpeter opfern, um auch die letzte Kammer noch gut ausbeuten zu können, oder aber man wird in der letzten Kammer nicht viel arbeiten, und dieselbe gewissermaßen als Salpetergasaufhalter gebrauchen, also in anderen Worten, man wird etwa ein

Drittel oder mindestens ein Viertel weniger Schwefel in dem Kammersysteme konsumieren können. Dabei ist aber die letzte Kammer nicht nur ein kostspieliger, sondern auch sehr unvollkommener Salpetergasaufhalter; auch wenn man sie als solchen benutzt, indem man in der oben beschriebenen Weise darin arbeitet, wird man bei Pyrit nicht viel unter 10 Proz., meist sogar mehr als 10 Proz. Salpeter auf den Schwefel gebrauchen, wenn man ein gutes Ausbringen erzielen will. Bei armen, schlecht brennenden Erzen verbraucht man natürlich noch mehr, entsprechend der überschüssigen Luft.

Es wird aus dem Obigen schon klar sein, wie außerordentlich viel rationeller es ist, mit einem Gay-Lussacturm zu arbeiten; man erspart dabei ein Viertel bis ein Drittel des Kammerraumes, mindestens zwei Drittel des Salpeters und erhält stets auch ein besseres Ausbringen, weil bis zuletzt ein Überschuß von Salpetergasen vorhanden ist und kein Schwefeldioxyd ihnen unoxydiert entgehen kann; man vermeidet auf diesem Wege auch eine Verunreinigung der äußeren Luft in viel vollkommenerer Weise. Die Konstruktion des Salpetergasaufhalters und alles dazu Gehörige ist im vorigen Kapitel beschrieben worden; hier sei nun erwähnt, in welcher Art man die Kammern selbst dabei führt. Gesetzt, man habe ein System von drei Kammern (und man wird alle sonstigen Systeme leicht auf dieses zurückführen können), so wird in der ersten Kammer, in welche ja die frische Salpetersäure sowohl als die Nitrose eingeführt werden — sei es durch Zersetzung von festem Salpeter mit Schwefelsäure hinter den Kiesöfen, oder durch tropfbare Salpetersäure, durch Gloverturm oder Kochtrommel oder Kaskaden, mit oder ohne Tambours —, jedenfalls immer ein Überschuß von Salpetergasen sein. Trotzdem wird man die charakteristische gelbrote Farbe, welche das Stickstoffperoxyd im gasförmigen Zustande zeigt, in der ersten Kammer nicht direkt wahrnehmen können, einmal, weil das Schwefeldioxyd darin ebenfalls noch im Überschuß vorhanden ist, und die Stickstoffsäuren immer sofort zu Stickoxyd reduziert werden, also mehr das letztere, farblose Gas vorhanden sein wird, zweitens, weil die in der ersten Kammer am energischsten vor sich gehende Bildung von Schwefelsäure die bekannten schweren weißen Wolken derselben in massenhafter Weise erzeugt, und die Atmosphäre der Kammer daher immer zu trübe ist, um ihre Farbe deutlich erkennen zu können. In der zweiten Kammer dagegen ist die Atmosphäre schon viel klarer, und da hier auch schon weniger Schwefeldioxyd vorhanden ist, so wird schon ein Teil der höheren Stickstoffverbindungen mit ihrer eigentümlichen Farbe darin wahrzunehmen sein. Indessen herrscht doch noch immer so viel Schwefeldioxyd vor, daß die Farbe der zweiten Kammer, durch die Mischung der Gase, nur ein mehr oder weniger rötliches Gelb zeigen wird.

In der dritten Kammer dagegen (bei einem mehrkammerigen System in der letzten, bei einer Einzelkammer im letzten Teile derselben) müssen nun die Salpetergase ganz vorwiegen; es soll hier nur noch sehr wenig Schwefeldioxyd mehr vorhanden sein, und ehe die Gase aus der Kammer in den Gay-Lussacturm austreten, soll das Schwefeldioxyd so gut wie gänzlich aus ihnen entfernt sein. Dies ist eben nur durch einen großen Überschuß von Salpetergasen

in der letzten Kammer möglich, und da nebenbei, nach früheren Ausführungen, immer noch Sauerstoff vorhanden ist (meist 5 bis 6 Volumprozente), so wird dieser Überschuß nicht als farbloses Stickoxyd, sondern neben diesem als Stickstoffperoxyd vorhanden sein. Dies wird dadurch bezeugt, daß die letzte Kammer eine tiefrote Farbe zeigt, welche sich manchmal bis zum Undurchsichtigen steigert; selbst in der viel dünneren Schicht, welche die „Laterne“ in dem Abzugsrohre zum Gay-Lussacturm zeigt, muß das Rot oder Orange noch ganz entschieden sein. In der Kammer selbst soll das Rot nicht ganz durchsichtig, sondern durch Säurenebel trübe erscheinen (siehe a. v. S.).

Die Beobachtung der Kammerfarbe kann durch Lüften der Mannlochdeckel auf ihrer Decke, oder der Tonstöpsel in ihrer Seite erfolgen, oder in viel bequemerer und namentlich viel genauerer Weise durch die S. 444 erwähnten Glasfenster in der Kammer selbst oder sonstige „Laternen“. Sowie man in der letzten Kammer ein Blasserwerden des Gases bemerkt, muß man sofort der Ursache nachspüren; es kann daran liegen, daß sie zu viel oder zu wenig Dampf, oder daß sie zu wenig Salpeter hat; es ist aber immer ein Zeichen, daß etwas fehlt, und man muß nun durch Vergleichung der anderen Symptome, namentlich Stärke und Salpetergehalt der Tropf- und Bodensäure, wie gleich zu besprechen, die spezielle Ursache des Fehlers ermitteln. Wird die letzte Kammer aber ganz blaß, so kann man mit Sicherheit darauf rechnen, daß man einen großen Verlust an Schwefeldioxyd durch Entweichen desselben erleidet, und auf seinem Wege wird dieses sogar noch im Gay-Lussacturme die darin befindliche Nitrose denitrieren, und solchergestalt auch Verlust an Salpeter verursachen, da das entstehende Stickoxyd in die äußere Luft entweicht. Es ist also mit allen Mitteln dahin zu streben, daß diese Erscheinung nie eintritt.

Außer durch die Farbe kann man die allmähliche Abnahme des Schwefeldioxyds und die Zunahme der Stickstoffsäuren in den Kammergasen, sowie man von vorn nach hinten fortschreitet, auch an anderen Anzeichen erkennen, namentlich am Geruch und an der chemischen Analyse der Gase. Der Geruch ist ein so viel unsichereres und ungenaueres Zeichen als die Farbe, daß es sich gar nicht lohnt, auf denselben näher einzugehen. Die chemische Analyse der Kammergase würde freilich mit Leichtigkeit und Bestimmtheit den Fortschritt der Reaktionen in den einzelnen Kammern zu verfolgen erlauben; aber auch dieses Mittel ist nicht gebräuchlich, und selbst in den besten Fabriken begnügt man sich nur mit zwei Gasanalysen: derjenigen der Röstgase vor Eintritt in das Kammersystem, und derjenigen der Abzugsgase nach Austritt aus dem Gay-Lussacturm. Auch dazwischen die Kammergase zu analysieren, wäre sehr umständlich und ist auch unnötig, weil die Farbe der Gase eben einen in dieser Hinsicht genügenden Aufschluß gewährt.

Neben der Stärke der Kammersäure ist es nun von großer Wichtigkeit, sie auch auf ihren Gehalt an Stickstoffsäuren zu prüfen, und diese Prüfung bildet eine notwendige Ergänzung zur Beobachtung der Kammerfarbe. Freilich ist der Gehalt der Kammersäure (unter normalen Umständen) an salpetriger Säure, oder vielmehr an Nitrosylschwefelsäure, und an Salpetersäure so gering, daß eine quantitative Bestimmung derselben nach gewöhnlichen Methoden sehr

ungenau ausfällt, namentlich weil hier die anderweitigen Verunreinigungen störend einwirken. Für die Praxis genügt aber auch schon eine ganz einfache und im Augenblick anzustellende kolorimetrische Probe, am besten mit Eisenvitriollösung. Wenn man letztere auf die in einem Probiercylinder befindliche unverdünnte Kammer- oder Tropfsäure mit Vorsicht aufgießt, so daß die Flüssigkeiten sich nicht mischen, so entsteht, bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren, ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei größerem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch größerem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt sogar dann leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Bei einiger Übung gewinnt man aus dem Aussehen der Probe ein sehr gutes Urteil über ihren verhältnismäßigen Salpetergehalt, wobei man natürlich immer genau unter gleichen Umständen arbeiten muß. Der Verfasser verfuhr bei einem System von vier Kammern folgendermaßen. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagiercylindern von 13 cm Höhe wurde, so oft die Probe gemacht werden sollte (mindestens einmal, besser zweimal täglich), in der Weise benutzt, daß dem Augenmaße nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Cylinder mit der Bodensäure und ein anderer mit Tropfsäure aller Kammern in regelmäßiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt wurde. Zugleich wurde die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuß des Reagiergestelles geschrieben. Die Proben konnten dann sofort oder nach beliebiger Zeit und an beliebigem Orte in der Weise geprüft werden, daß man auf jedes einzelne Glas vorsichtig etwa 1 cm hoch eine konzentrierte Lösung von Ferrosulfat goß, welche gar nicht eisenoxydfrei zu sein braucht. Durch bloßes Beobachten der dabei entstehenden Farben, in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, sowohl für die Kammer- als für die Tropfsäure, in Verbindung mit der darunter geschriebenen Grädigkeit und in Verbindung mit der Kammergasfarbe selbst wurde schon ein ganz deutliches Bild des Kammerprozesses, wie er gerade vor sich ging, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung des Schwefeldioxyds im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig; von der Kontrolle der Nitrose u. s. w. wird erst später die Rede sein. Kolb gibt (Bull. Soc. Mulh. 1872, p. 309) folgende Analysen von Kammersäuren, welche das eben Gesagte bestätigen, allerdings für ein altmodisches System ohne Gloverturm und mit „Kaskaden" für Salpetersäure.

	a	b	c	d	e	f	g	h
Dichte	1,489	1,417	1,445	1,480	1,488	1,478	1,420	1,457
Schwefelsäure, SO_4H_2 .	59,1	51,6	54,9	58,1	58,6	58,2	51,4	56,0
Salpetrige Säure, N_2O_3	0,023	—	0,04	0,023	0,010	0,02	0,170	0,03
Salpetersäure, N_2O_5 .	0,000	—	0,02	0,000	0,000	Spur	0,040	0,00
Schwefeldioxyd, SO_2 .	—	0,008	—	—	—	—	—	—

a) Säure aus dem ersten oder Denitrifikationstambour, wo das Schwefeldioxyd der Öfen die Säure der Endkammern und des Gay-Lussacturmes denitrifiziert; Gang bei Überschuß an Salpetersäure; b) dito bei Mangel an Salpetersäure; c) Säure aus dem Tambour, in welchem die frisch eingeführte Salpetersäure über Steinzeugterrassen fließt; Gang bei Überschuß davon; d) dito, Gang bei Mangel daran; e) Säure aus der „großen Kammer“; f) Säure aus der Endkammer, normaler Gang; g) dito, bei Überschuß von Salpetersäure (Flüssigkeit grün und sehr salpetrig); h) dito, gewöhnlicher Gang.

Man kann nun für die Reaktionen, welche die verschiedenen Säureproben aus den Kammern und den Tropftischen zeigen sollen, folgende Regeln aufstellen. Im allgemeinen sollen alle Tropfsäuren (bei inneren Tropftischen) bedeutend mehr Stickstoffsäuren zeigen, als die entsprechenden Bodensäuren. Die ersteren repräsentieren ja den Vorgang in der Kammeratmosphäre, während die letzteren durch ihre größere Verdünnung auf den Salpetergehalt einwirken müssen und sollen. Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaktion auf salpetrige Säure zeigen; tut sie dies doch, so ist es ein sehr starkes Anzeichen, daß man die Zufuhr von Salpeterverbindungen vermindern darf; jedoch muß man erst darauf achten, ob nicht etwa die Tropfsäure dieser Kammer umgekehrt keine oder geringe Reaktion mit Eisenvitriol gibt; denn dies deutet darauf, daß zu wenig Dampf in der Kammer vorhanden ist, und daß sich die salpetrige Säure als Kammerkristalle in der Bodensäure niedergeschlagen hat. In der Regel wird dies auch durch die hohe Grädigkeit beider Säuren bestätigt werden, und es muß alsdann etwas mehr Dampf in dieser Kammer gegeben werden. Wenn aber beide Proben aus der ersten Kammer auf Stickstoffsäuren reagieren, so vermindert man die Zufuhr von Salpeter, gesetzt, man habe sie nicht gerade eben vergrößert, weil die hinteren Kammern nicht genug davon zeigen; in diesem Falle muß man mit dem Abbrechen an Salpeter warten, bis die hinteren Kammern sich ganz erholt haben. Es ist übrigens zu bedenken, daß eine sehr geringe Menge von Salpeter, welche man durch feinere Reagentien nachweisen kann, auch in der Säure der ersten Kammer fast nie fehlt; wir reden hier nur von solchen Mengen, welche schon durch obige einfache Reaktion angezeigt werden.

Bisweilen riecht sogar die Säure der ersten Kammer umgekehrt nach Schwefeldioxyd; in irgend erheblichem Grade darf sie dies auch nicht tun, sonst fehlt es an Salpeter.

Die mittleren Kammern sollen schon eine schwache Reaktion auf salpetrige Säure in der Bodensäure und eine stärkere in der Tropfsäure zeigen; die letzte aber jedenfalls eine wenigstens mäßig starke Reaktion darauf in der Bodensäure und eine ganz starke Reaktion in der Tropfsäure. Auch in diesem Falle kann eine Abweichung von der Regel sich aus mehreren Ursachen herschreiben. Es kann z. B. die letzte Kammer blaß sein und dabei doch ihre Bodensäure starke Salpeterreaktion geben. Dies kann eintreten, sowohl wenn man zu viel als wenn man zu wenig Dampf in dieser Kammer hat; wenn nämlich die Bodensäure zu stark und zu wenig Dampf in der Kammer ist, so wird sich zu viel salpetrige Säure in ihr auflösen; ist aber zu viel Dampf da, so wird die Er-

scheinung eintreten, welche man in Kammern ohne Gay-Lussacturm absichtlich herbeiführt; es wird nämlich Salpetersäure entstehen und sich in der Bodensäure auflösen. Beiden Fehlern ist leicht abzuhelfen, wenn man in der letzten Kammer nicht unter 45° B. und nicht über 51° B. geht; es kann jedoch manchmal am ungenügenden Zug liegen. Wenn umgekehrt die letzte Kammer noch rot erscheint, und selbst die Tropfsäure noch Salpeterreaktion gibt, die Bodensäure aber nicht mehr, so ist dieses ein Warnungssignal, welches unverzüglich beachtet werden muß, um sofort mehr Salpeter dem System zuzuführen; sonst wird man bald auch die Kammer selbst erblassen sehen. Wenn beide Zeichen zusammen stimmen, also blasse Kammer und Aufhören oder Schwachwerden der Salpeterreaktion in der Säure, so könnte dies immer noch Wirkung von ganz übermäßiger Dampfzufuhr sein; selten jedoch wird es davon herrühren, weil man ohnehin der letzten Kammer wenig Dampf gibt, und es gibt dann nur drei Erklärungen: zu wenig Zug, zu viel Zug oder Salpetermangel. Ob zu wenig Zug vorhanden ist, zeigt am sichersten eine Sauerstoffbestimmung in dem Austrittsgase, ob zu viel, eine Schwefeldioxydbestimmung in den Röstgasen; bei sehr undichten Kammern aber, welche eigentlich schon stillgelegt werden sollten, dringt Luft in dieselben direkt ein und ist dann am besten durch den zu hohen Sauerstoffgehalt im Austrittsgase nachzuweisen. Wo man keine Gasanalyse macht, hält man sich an die oben angegebenen äußeren Merkmale zur Beurteilung des Zuges; dabei kann man sich freilich sehr viel leichter täuschen, als an der Hand der Gasanalyse. Wenn zu wenig Zug vorhanden ist, so findet das Stickoxyd nicht genug Sauerstoff vor, um sich höher zu oxydieren; es ist farblos, geht wegen seiner geringen Löslichkeit in selbst starker Schwefelsäure fort, und ist ganz und gar verloren. Diese Erscheinung wird am sichersten durch das Auftreten roter Dämpfe beim Austritt aus dem Schornstein erkannt, da nämlich dort das Stickoxyd in Berührung mit dem Sauerstoff sich höher oxydiert, während die Kammern selbst, weil es dort an Sauerstoff fehlt, blaß werden. Ist aber zu viel Luft vorhanden, so führt sie die Stickstoffsäuren mechanisch fort, und die Kammern werden dadurch ebenfalls blaß; daneben geht auch Schwefeldioxyd fort, weil ihm keine Zeit gelassen wird, sich zu oxydieren.

Eine ungenügende Schwefelsäurebildung in den Kammern aus ganz verschiedenen Ursachen, z. B. aus Salpetermangel, oder durch Einströmen von Luft in Ritzen der Kammerwände und Fortführen von Gasen, wird häufig auf die Kiesöfen zurückwirken, indem wegen verminderter Kondensation von Gasen ein verminderter Zug aus den Öfen nach den Kammern stattfindet. Es werden dann alle Erscheinungen eintreten, welche in den Kiesöfen durch sehr schlechten Zug hervorgerufen werden, namentlich unvollkommene Röstung und Sauenbildung, welche ihrerseits den Zug noch mehr abschwächt. Man wird dann am besten so viel Salpeter als möglich einführen, um bessere Schwefelsäurebildung zu erzwingen, und nötigenfalls sogar die Beschickung der Kiesöfen vermindern.

Wenn aber die letzte Kammer bei sonst richtigem Zuge blaß wird, und ihre Säure wenig Salpeterreaktion gibt, so liegt es eben am Salpeter, und man muß dessen Zufuhr verstärken, bis das normale Verhältnis eingetreten ist.

Bestätigt wird dies dann durch die Analyse der Nitrose werden, welche sicher eine Abnahme ihres Salpetergehaltes zeigen wird. Freilich wirken oft mehrere Umstände zusammen und machen den Vorgang kompliziert; wenn z. B. zu wenig Zug vorhanden war, so daß statt des richtigen Gemisches von NO und NO_2 ein Überschuß von Stickoxyd und daneben gar Schwefeldioxyd in den Gay-Lussacturm kommen, so wird man, neben Verstärkung des Zuges, auch mehr Salpeter geben müssen, um den Verlust zu ersetzen. Ganz genau ebenso, wenn die Salpetergase durch zu viel Luft mechanisch fortgespült worden sind, wobei auch, wegen ihrer großen Verdünnung, der Gay-Lussacturm sie nicht vollständig zurückhalten kann; auch dann wird man nicht nur den Zug mäßigen, sondern daneben auch zunächst mehr Salpeter einführen müssen, bis alles in Ordnung ist.

Ein Überschuß an Salpeter zeigt sich in einer zu dunklen Farbe der Kammer, in zu starkem Salpetergehalt der Säuren und durch die Tatsache, daß in der Gay-Lussacsäure Salpetersäure auftritt, was eine Folge der unstatthaften Bildung von „freiem" Stickstoffperoxyd (vergl. S. 643) in der letzten Kammer ist.

Wie man sieht, ist fast in allen Fällen, wo in den Bleikammern etwas falsch geht, eine vermehrte Zufuhr von Salpeter wenigstens zeitweise notwendig, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, wenn auch die beiden anderen Regulatoren, Dampf und Zug, immer zugleich berücksichtigt werden müssen; es ist also von großer Wichtigkeit, daß man die Möglichkeit besitze, zu Zeiten eine viel größere Menge von Salpetersäure in die Kammern einzuführen, als im regelmäßigen Betriebe notwendig ist, und jede Fabrik muß darauf eingerichtet sein. Sollte dies nicht in genügendem Maße der Fall sein, sollte man, ohne Gefahr für die Kammern, nicht so viel Salpeter einführen können, als die Not gebietet, so bleibt nichts übrig, als die Schwefel- oder Kiesverbrennung auf einige Zeit zu beschränken, also der Kammer nicht zu viel zuzumuten, und ihr Zeit zur Erholung zu geben.

Ein Vorschlag der Chemischen Fabrik von Javel (Engl. Pat. Nr. 1752, 1882) scheint mehr Beachtung zu verdienen, als er gefunden hat. Man soll den Salpeter nicht nur in die Hauptkammer einführen, wo die Temperatur dadurch übermäßig hoch steigen kann, sondern ein wenig davon auch in die hinteren Kammern, deren Temperatur manchmal zu niedrig ist. Selbst die zur Speisung des Gay-Lussacturmes dienende Säure soll ein wenig Salpeter enthalten, um das Entweichen von Schwefeldioxyd unmöglich zu machen.

Ein ähnlicher Vorschlag ist derjenige der United States Chemical Company zu Camden, N. Y. (Amer. Pat. Nr. 325 262 von 1885), nitrose Dämpfe in die letzte Kammer einzuleiten, eventuell nach vorherigem Einleiten von Wasserdampf, um einer zu starken Reduktion der Stickstoffoxyde entgegenzuwirken.

Benker (Engl. Pat. Nr. 1168 von 1895) verfährt umgekehrt. Er saugt mittels eines Injektors etwas Gas aus dem Anfange der ersten Kammer und drückt dieses in die letzte Kammer ein (vergl. S. 417). Dies läßt sich, nach direkten Mitteilungen Benkers von 1902 nicht tun, wenn der Weg von der ersten zur letzten Kammer zu lang ist, weil dann die SO_2 schon im Verbindungs-

rohre in Schwefelsäure übergeht. Auf diesem Wege werde der Prozeß in der letzten Kammer wieder etwas belebt; die Kammer werde weniger angegriffen und die Untersalpetersäure reduziert, was für die Kondensation im Gay-Lussac wichtig ist. Beim Abstellen des Injektors werden die Endgase sofort stark gelb.

Dieses Verfahren wird bei gewöhnlichem Betriebe unnötig sein, in vielen Fällen vielleicht sogar schädlich wirken, aber bei „Intensivbetrieb" günstig sein, wo viel N_2O_4 in der letzten Kammer ist. Vergl. auch Kienlen, Monit. scient. 1895, p. 321.

In einigen der bestgeleiteten Fabriken hält man es nicht für hinreichend, die Salpeterzufuhr nur nach der Farbe der Kammern, dem Probieren der Tropfsäuren u. s. f. zu beurteilen, sondern es ist das System eingeführt, die Gesamtmenge der im Kammersysteme vorhandenen Stickstoffsäuren, also den Betrag der den Glovertürmen zugeführten Nitrose, deren Gehalt an Salpeter und die Menge des frisch zugeführten Salpeters fortwährend zu bestimmen und mit dem verbrannten Schwefel zu vergleichen, um die Menge des in den Kammern zirkulierenden Salpeters so konstant wie möglich zu halten. Als ein Beispiel, wie man diese Rechnung aufstellen kann, geben wir folgende Zahlen aus der wirklichen Tagesarbeit einer gut geführten Fabrik.

	System Nr. I kg	System Nr. II kg
Schwefelkies verbraucht	10 812	10 000
Schwefel darin wirklich verbrannt (nach Abzug der Abbrände) .	4 993	4 735
Nitrose verbraucht	10 138	10 268
Durchschnittsgehalt derselben in Proz. Salpetersäure von 36° B.	4,86	4,37
Äquivalent in Salpetersäure 36° B.	493	449
Frisch eingeführte „ „	200	186
Gesamte „ „	693	635
Entsprechend 96 proz. Salpeter	520	476
96 proz. Salpeter für je 100 verbrannten Schwefel	10,4	10,1

Diese Menge, also etwa 10 Tle. Salpeter auf 100 Schwefel, muß man als ein Minimum ansehen, welches nur bei sehr ausgiebigem Kammerraume, etwa 1,5 cbm pro Kilogramm Schwefel, zulässig ist. Bei weniger Kammerraum wird viel mehr Salpeter, nämlich 15 bis 20 Proz. des verbrannten Schwefels, bei der „Intensivproduktion" der Franzosen sogar bis 25 Proz. durch das System hindurchgeführt; aber man muß dann stets einen entsprechend größeren Salpeter-Wiedergewinnungs-Apparat anwenden, um zu große Verluste zu verhüten.

Pemberton (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 414) führt für ein mit Schwefel arbeitendes System eine in diesem zirkulierende Menge von 15,6 Tln. Salpeter auf je 100 verbrannten Schwefel bei 1 cbm Kammerraum an, wobei ein Gay-Lussac vorhanden war. In drei anderen Systemen ohne Gay-Lussac wurden 8 bis 10 Tle. Salpeter verbraucht, aber mit 1,7 bis 2,2 cbm

Kammerraum. Da er keine Angaben über das Ausbringen macht, sind seine Zahlen nicht viel wert.

Nach Mitteilungen Benkers (1902) soll die Gesamtmenge des als Nitrose und frische Salpetersäure im Systeme zirkulierenden Salpeters bei Intensivbetrieb = 20 Tln. Salpetersäure von 36° B. (= 13 Tln. $NaNO_3$) auf je 100 Tle. in 24 Stunden verbrannten Schwefels sein. Bei sehr gut konstruierten Apparaten kommt man mit 12 bis 14 Tln. Salpetersäure aus, bei schlechteren muß man auf 24 steigen. Bei richtig gebauten, schmalen Kammern und den anderen von ihm empfohlenen Maßregeln (S. 472 und 621) kann man mit 20 Tln. Salpetersäure auf 100 Tle. Schwefel (oder 200 Kies) pro Kubikmeter 8 bis 9 kg 53° Säure machen, bei breiten Kammern u. s. w. aber nur 5 bis 6 kg. Er legt bei Inbetriebsetzung neuer Systeme das größte Gewicht auf diese Regulierung des Gesamtsalpeters. Vergl. auch die Angaben von Davis S. 410.

Temperatur der Kammern.

In jeder Schwefelsäurefabrik ist die Kammertemperatur der Gegenstand fortwährender Beobachtung des Betriebsführers und es wird allgemein als feststehend angesehen, daß ein regelmäßiger und sparsamer Betrieb innig damit zusammenhängt, die Temperatur auf einer bestimmten Höhe zu erhalten, welche nicht nur in verschiedenen Teilen desselben Systems eine andere ist, sondern auch für die analogen Teile verschiedener Systeme bedeutend variieren kann, welche aber für gleiche Stellen immer so gleichmäßig und konstant wie möglich gehalten werden sollte. Allerdings gibt es große Unterschiede in der Sorgfalt, mit der die Temperaturbeobachtungen angestellt werden. In Deutschland sind schon seit vielen Jahren Thermometer an verschiedenen Stellen der Kammern angebracht worden, meist in der Nähe der Tropftische (S. 444), und ihre Ablesungen werden regelmäßig notiert. In Frankreich und besonders in England ist dies viel weniger der Fall gewesen; selbst in großen und sonst gut geleiteten Fabriken fand man zuweilen gar keine Kammerthermometer und hielt es noch in neueren Zeiten für genügend, die Temperatur der Kammern durch Befühlen des Bleies mit der Hand zu probieren. Es ist kaum nötig, zu sagen, daß ein solches Verfahren durchaus unrichtig ist, und daß die kleinen Kosten und Mühe der Anbringung und Beobachtung von Thermometern nie gescheut werden sollten. Dies hat gar nichts mit der Frage zu tun, ob eine gewisse Temperatur die der Theorie nach beste für die Schwefelsäurefabrikation ist oder nicht, und ob diese als Ursache oder als Wirkung eines vorteilhaften Kammerbetriebes anzusehen ist; denn es besteht keine Meinungsverschiedenheit darüber, daß alle Ursachen, welche einen fehlerhaften Prozeß zur Folge haben, entweder direkt oder indirekt die Kammertemperatur beeinflussen, und daß die Beobachtung der letzteren mithin eines der wichtigsten Kennzeichen für die Betriebsführung bildet.

Bedeutende Meinungsverschiedenheiten bestehen über die Frage, welches die beste Temperatur für den Kammerprozeß sei; aber über einige allgemeine Tat-

sachen besteht kein Zweifel. So nimmt immer die Temperatur der einzelnen Kammern von vorn nach hinten, und natürlich noch mehr die der hinteren Kammern gegenüber den vorderen ab. Aber alle diese Unterschiede sollen freilich bei richtigem Gange konstant bleiben. Die vorderste erste Kammer wird meist so heiß sein, daß man nicht längere Zeit die Hand darauf halten kann, etwa 50 bis 65° C.; bei Abwesenheit von Kühlröhren, Gloverturm u. s. w. wird die Hitze so groß sein, daß man sie gar nicht berühren kann, ohne sich zu verbrennen; freilich wird dann auch die Kammer nicht sehr lange dauern. Die zweite Kammer wird meistens außen Blutwärme oder nicht viel darüber zeigen; die Thermometer mit Kugel innerhalb derselben schwanken von 40 bis 60°. Die dritte Kammer, wenn sie die letzte ist, wird außen der Hand gegenüber sehr wenig, oft gar keine höhere Temperatur als die der äußeren Luft anzeigen; im Inneren schwankt sie von 40 bis 30° und darunter.

In der Außiger Fabrik zeigte im September die Vorkammer 60°, die große Kammer am Anfang 45°, am Ende 43°, die erste Nachkammer 30°, die letzte (ohne allen Dampf) 20°. Zu Oker zeigten nach Bräuning die Vorkammern im Winter zwischen 60 und 69°, die Hauptkammer im vorderen Teile 25 bis 31°, im hinteren Teile 19 bis 25°, die Nachkammern 0 bis 10° C.; im Sommer stellt sich die durchschnittliche Temperatur vorn um 10 bis 15°, hinten um 5 bis 10° höher.

In Stolberg (1902) beträgt die Temperatur im obersten Teile der Kammern im Sommer höchstens 70 bis 80°, im Winter 10 bis 15° weniger.

Zu Salindres wird die Hauptkammer im Sommer auf etwa 65°, im Winter auf 55° gehalten, entgegengesetzt der Behauptung von Favre (Monit. Scient. 1876, p. 272), wonach in Südfrankreich der Kammerprozeß bei 65° schon gestört sei. Allerdings ziehen viele tüchtige Betriebsführer es vor, die Hauptkammer möglichst zwischen 50 und 60° zu halten.

Nach Dr. Stahls Notizen war die Temperatur in einem aus drei Kammern bestehenden Systeme, gespeist von einem Rohschwefelofen ohne Gloverturm, aber mit Abdampfpfannen für Säure (S. 237), wie folgt:

In der ersten Kammer, nahe an der Eintrittsstelle des Gases, 80 bis 90° C., je nach der Außentemperatur.

In der zweiten (der Haupt-) Kammer in der Mitte 50 bis 60°.

In der dritten im Sommer 10°, im Winter 20° über der Außentemperatur.

Die zahlreichen Beobachtungen von Crowder (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 301) ergeben nichts Erhebliches.

Die Meinung von H. A. Smith, wonach die beste Temperatur näher an 100° liegen würde, basiert nicht auf triftigen Gründen, und wird wohl von sehr wenig Praktikern geteilt; im Gegenteil nimmt man allgemein an, daß so hohe Temperaturen dem Blei sehr schaden, und vermeidet sie deshalb sorgfältig. In Europa dürften wohl 90 oder 95° die höchste irgendwo zu findende Temperatur sein; in Amerika fand ich allerdings an einem Orte, wo Zinkblende gebrannt wurde, 110°, und behauptete man sogar, daß diese Kammer (natürlich die erste des Systems) weniger als die letzte leide. Da aber dort nur

wenige Betriebsjahre vorlagen, so wird man diese Angabe nicht als abschließend annehmen können.

Als untere Temperaturgrenze betrachtet Schwarzenberg in der ersten Kammer eine Temperatur von 40 bis 50° C. und er führt als Gründe dafür an, daß die Menge Wasser, welche zur Bildung von SO_4H_2 und $3 H_2O$ erforderlich ist, sonst nicht im dampfförmigen Zustande erhalten werden würde, sondern durch seine Kondensation verdünnte Schwefelsäure entstehen und dabei Salpetersäure verdichtet, also für den Prozeß nutzlos werden würde. In Übereinstimmung damit habe man auch gefunden, daß beim Beginn des Betriebes einer Schwefelsäurefabrik der Prozeß bei kalter Witterung langsamer in regelmäßigen Gang kommt als bei warmer, und daß bei bedeutender Abkühlung der Bleikammern, infolge von kalter Witterung oder von Störungen des Prozesses, die produzierte Schwefelsäure schwächer wird und Salpetersäure aufnimmt. In kalten Klimaten sei deshalb im Winter der relative Verbrauch an Salpetersäure größer als im Sommer. Diese Behauptung von Schwarzenberg kann ich aber weder aus eigener Erfahrung bestätigen, noch habe ich sie von anderen sehr erfahrenen Praktikern bestätigen hören. Wenn die Temperatur der Kammer nicht gerade so weit sinkt, daß Eis in ihr entsteht (wie es bei Nachkammern ohne Dampf vorkommen kann), so kann man keinen Mehrverbrauch an Salpeter im Winter konstatieren. Im Gegenteil habe ich in sämtlichen guten Fabriken, welche ich besucht habe, es bestätigt gefunden, daß man im Winter regelmäßig weniger Salpeter als im Sommer braucht, und daß man überhaupt in der kälteren Jahreszeit besser arbeitet.

Wir haben auch gesehen (S. 471), daß es ein Irrtum ist, wenn man annimmt, es sei die Hauptmenge des Wassers als wirklicher Dampf in der Kammer vorhanden.

Ein sehr merkwürdiger Fall ist in Freiberg vorhanden, wo die Abkühlung der Röstgase behufs Verdichtung der arsenigen Säure so weit getrieben wird, daß die Temperatur der Gase auf diejenige der äußeren Luft sinkt und im Winter die Gase oft mit 0° in die Kammern kommen. Trotzdem bemerkt man keinen Nachteil davon und wendet keine besonderen Vorrichtungen oder Maßregeln an; in der ersten Kammer steigt die Temperatur bald auf 60° und darüber.

Andererseits kann man nicht bezweifeln, daß es jedenfalls eine obere Grenze gibt, über welche die Kammertemperatur nicht gehen sollte. Wir haben im 3. Kapitel (S. 197) gesehen, daß bei manchen Gasmischungen eine verhältnismäßig geringe Temperaturzunahme, von 70 auf 80°, hinreicht, um die Oxydation von NO zu N_2O_3 in eine Reduktion von N_2O_3 zu NO umzuwandeln. Leider kennen wir bisher die Bedingungen des Prozesses noch nicht genau genug, um die obere Grenze der Kammertemperatur irgendwie näher a priori feststellen zu können.

Unter normalen Umständen wird die Temperatur der ersten (Haupt-) Kammer ein direktes Verhältnis zu der dem System aufgebürdeten Arbeit haben. Während bei dem gewöhnlich gegebenen Kammerraume von 1,2 cbm pro Kilogramm Schwefel die Normaltemperatur, wie oben erwähnt, gleich 50 bis

60° oder höchstens 65° gesetzt werden kann, steigt sie bei Intensivproduktion (0,9 bis 0,75 cbm Kammerraum) auf 80° beim Eintritt und später auf 90 bis 95°; selbst beim Austritt steht sie dann noch 15 bis 20° über derjenigen der äußeren Luft.

Die Kammertemperatur wird durch verschiedene Ursachen beeinflußt. Sie wird erhöht durch die Hitze der Röstgase, durch diejenige des eingeführten Wasserdampfes und (in viel höherem Verhältnisse) durch die chemischen Reaktionen des Säurebildungsprozesses; in wärmeren Ländern und bei unbeschützten Kammern auch durch die Sonnenwärme (Insolation). Ein Teil dieser Wärme wird wieder entzogen durch Ausstrahlung von den dünnen und gut leitenden Bleiwänden, durch die in den Austrittsgasen und die in der abgelassenen Säure enthaltene Wärme. Der Verlust durch Ausstrahlung wird je nach der Jahreszeit, dem Winde u. s. w. wechseln, aber natürlich weit weniger bei in Gebäuden eingeschlossenen, als bei dem Wetter ausgesetzten Kammern. Da für einen gegebenen Zeitpunkt sowohl dieser Einfluß als auch die Zufuhr von Wärme durch die Röstgase und der Verlust daran durch die Austrittsgase und die abgelassene Säure nur wenig schwanken, so wird die innere Temperatur fast ganz von der Intensität der chemischen Reaktionen abhängen (vergl. S. 627 und 630).

Benker (Mitt. von 1902) verwendet stets zwei Thermometer, das eine durch die Kammerwand ins Innere gehend, das andere außen freihängend, um den Unterschied zwischen innerer und äußerer Temperatur zu beobachten. Je ein solches Paar befindet sich am Anfange der ersten Kammer und in der Mitte der letzten Kammer. Je größer der Temperaturunterschied des ersten, und je kleiner er beim letzten Paare ist, desto besser arbeitet der Apparat. Sinkt die Temperatur vorn, so steigt sie stets hinten, so daß die Summe der beiden Differenzen stets ziemlich gleich hoch bleibt. Bei einem hinteren Temperaturunterschied von etwa 10° ist der Gang ausgezeichnet; 18 bis 20° Unterschied an dieser Stelle sollten nie überschritten werden. — Ich möchte in der Tat dieses System der Doppelthermometer sehr empfehlen, wobei als Betriebsnotiz nicht die absolute Kammertemperatur, sondern der Unterschied zwischen dieser und der Außentemperatur gilt.

Die eben erwähnten Tatsachen beweisen an und für sich den schon früher aufgestellten Satz, daß häufige Temperaturbeobachtungen von großer Wichtigkeit für die richtige Führung des Kammerbetriebes sind. Obwohl die Temperaturen der einzelnen Teile des Apparates in verschiedenen Fabriken sehr voneinander abweichen, so sind sie doch in einem und demselben Kammersysteme bei regelmäßigem Betriebe fast konstant, und gerade aus diesem Grunde ist ein irgend erhebliches Fallen oder Steigen des Thermometers, etwa um 5°, ein sicheres Zeichen, daß irgend etwas nicht in Ordnung ist und nachgesehen werden sollte. Dieses Anzeichen ist um so wertvoller, als es augenblicklich bemerkt wird, ohne Analysen oder Zeitverlust zu beanspruchen, und jedem Arbeiter ohne Hilfe eines Chemikers zu Gebote steht.

Eine der am gründlichsten durchgeführten Untersuchungen der Temperaturen an verschiedenen Stellen eines Kammersystems ist in der Fabrik zu

Ütikon von Lunge und Naef gemacht worden (Chem. Ind. 1884, S. 17). Jeden Tag wurden drei Ablesungen gemacht, und im Folgenden sind die Durchschnittsergebnisse angeführt, sowohl (A.) für schwachen Gang (Einsatz 4400 kg Pyrit für 3650 cbm Kammerraum, oder 1,8 cbm pro Kilogramm Schwefel), als auch (B.) für starken Gang (Einsatz 6000 kg Pyrit oder 1,3 cbm Kammerraum). Auch ist die Stärke der neben den Thermometern aufgefangenen Tropfsäuren angegeben. Die äußersten Schwankungen der hier nur im Durchschnitt gegebenen Temperaturen betrugen nur 3 bis 4⁰. Die äußere Lufttemperatur schwankte viel mehr, nämlich von 3 bis 17⁰ bei der 14tägigen Versuchsreihe A., und von 5 bis 20⁰ bei der 10tägigen Versuchsreihe B.; aber dies beeinflußte nur die letzte Kammer. Alle Kammern waren gleich breit und hoch (7,1 × 7,0 m), aber die Länge der ersten Kammer betrug 42 m, der zweiten Kammer 20 m, der dritten Kammer 11 m.

	A. Schwacher Gang		B. Starker Gang	
	Temperatur	Säure Grade B.	Temperatur	Säure Grade B.
Rohr vom Gloverturm kommend	65⁰	—	75⁰	—
Vorderwand der ersten Kammer unten .	60	55	69	55
Mitte der ersten Kammerlangwand oben	60	52	71	53
" " " " mitten	61,8	—	73	—
" " " " unten	64,5	53	76	53
Rohr zwischen erster und zweiter Kammer	45	54	57	—
Zweite Kammer unten	32	53	41	53
Rohr zwischen zweiter und dritter Kammer	27	—	35	54
Dritte Kammer	19	53	24	53
Äußere Luft	9	—	12	—

Hiernach bestand ein Unterschied von 9 bis 12⁰ in der Temperatur zwischen schwachem und starkem Gange. Sehr deutlich wurde sie durch die Menge der Salpetergase beeinflußt; bei stark gefärbter Kammer war sie im vorderen Teile sehr hoch, hinten niedriger, während bei blasser Kammer der Unterschied geringer war, indem die Reaktion sich gleichmäßiger über die Kammer verteilte. Oben in der Kammer sind die Gase um 4 bis 5⁰ wärmer als unten, aber die Gasanalyse zeigte, daß die wärmeren Gase nicht reicher an SO_2 und O als die kälteren waren.

Weitere Versuche wurden über die Abkühlung durch die Kammerwände gemacht. Folgendes sind die Durchschnitte von siebentägigen Beobachtungen in Entfernungen von 25, 10 und 5 cm von der Kammerwand, bei einer äußeren Durchschnittstemperatur von 19⁰.

	Entfernung v. d. Kammerwand		
	25 cm	10 cm	5 cm
Rohr vom Gloverturm kommend	78°	—	—
Vorderwand der ersten Kammer	72	71°	69°
Mitte der Längswandkammer unten	74	73	70
„ „ „ mitten	76	75	73
„ „ „ oben	80	79	77
Zweite Kammer	52	51	50
Dritte „	33	33	33

Bei einer Lufttemperatur von 19° betrug daher die Abkühlung zwischen 5 und 10 cm von der Kammerwand nur 2°, zwischen 10 bis 25 cm nur 1°. Bei niedrigen Außentemperaturen würde die Abkühlung natürlich etwas stärker sein. Größere Unterschiede fanden sich, als folgende Beobachtungen im Zentrum (d. h. der Mittellinie der Länge nach) der Kammer gemacht wurden, indem man durch die Kammerdecke ein Maximumthermometer mittels eines Drahtes herabließ und an den übrigen Stellen vorher ablas. Die Tabelle gibt die Durchschnitte von 10 Beobachtungen, bei einer äußeren Durchschnittstemperatur von 18°.

Rohr vom Gloverturm kommend	73°
Vorderwand der ersten Kammer	69
Mitte der Längswand, 25 cm von der Wand, unten .	70
„ „ „ 25 „ „ „ „ mitten	72
„ „ „ 25 „ „ „ „ oben .	76
„ „ „ Zentrum der Kammer, unten	75
„ „ „ „ „ „ mitten	78
„ „ „ „ „ „ oben .	80
Zweite Kammer	50
Dritte „	29

Dies zeigt einen Unterschied von 5° zwischen der Mittellinie und einer 25 cm von der Seitenwand entfernten Stelle, so daß 8° zwischen der Mittellinie und der Wand herauskommen. Hiernach scheint es, daß der warme Gasstrom in der Mittellinie weniger schnell als an den Wänden fortschreitet, und dies stimmt mit der Tatsache, daß im Zentrum der Prozentgehalt an SO_2 und O größer, die Reaktion also weniger fortgeschritten ist, als nahe an den Seitenwänden in demselben Querschnitt der Kammer. Dies würde sowohl zu der unten zu erwähnenden Theorie von Abraham, wonach die Gase sich in einer Spirallinie fortbewegen, als auch zu derjenigen von Sorel stimmen, wie wir weiten unten sehen werden.

Die erwähnten Beobachtungen zeigen deutlich, daß die chemischen Reaktionen eine Temperaturerhöhung hervorbringen, da die Wärme der Gase in der Mitte der ersten Kammer nahe an der Decke selbst diejenige der vom Glover-

turm kommenden Gase übersteigt, trotz der kühlenden Wirkung der Luft an jener 22,5 m von der Vorwand befindlichen Beobachtungsstelle. Dies wird durch spezielle Beobachtungen in dem ersten Teil der Kammer bestätigt, wo die Säurebildung am lebhaftesten ist:

	unten	mitten	oben
10 m von der Vorderwand . .	80,5°	83°	81°
20 „ „ „ „ . .	75,0	78	80

Ein besonderes Interesse gewähren auch die Beobachtungen, welche angestellt wurden, um zu ermitteln, welches die Wirkung der Speisung der Kammern mit Wasserdampf und zerstäubtem Wasser sei.

	Dampf Grad	Wasserdampf Grad
Außentemperatur	12	24
Rohr vom Gloverturm	69	73
Erste Kammer, unten	71	73
„ „ mitten	73	75
„ „ oben	76	78
Rohr von der ersten zur zweiten Kammer	57	68
Zweite Kammer	41	53
Rohr von der zweiten zur dritten Kammer	36	47
Dritte Kammer	24	31

Bei den Versuchen mit zerstäubtem Wasser war allerdings die äußere Temperatur 12° höher, als bei denen mit Dampf; aber wir haben oben gesehen, daß dies besonders auf die erste Kammer nur wenig Einfluß hat, und wir dürfen daher schließen, daß kein merklicher Temperaturunterschied zwischen der Anwendung von Dampf und zerstäubtem Wasser besteht. Alles dies bestätigt den überwiegenden Einfluß der chemischen Reaktionen.

Die Kurven Fig. 300 bis 304 (a. f. S.) versinnlichen die oben gegebenen Beobachtungen, wobei die Längen der Kammern annähernd wiedergegeben sind. In Fig. 300 bedeutet die dicke Linie die Temperaturkurve für normalen Gang (bei 1,3 cbm Kammerraum) bei 12° Außentemperatur; die punktierte Linie schwachen Gang (1,8 cbm) bei 9° Außentemperatur; die obere schwache Linie Speisung mit zerstäubtem Wasser bei 24° Außentemperatur. Fig. 301 zeigt die in derselben Beobachtungsreihe ermittelten Temperaturen für einen und denselben Querschnitt unten, mitten und oben, wobei die Linien dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Figur haben. Fig. 302 gibt die Temperaturkurven nach der Längsachse der Kammern, wobei die punktierte Linie die mittlere, die dünne die untere und die dicke die obere Beobachtungsstelle bezeichnet. Hier sieht man sehr klar, wie die Temperatur durch die chemischen Reaktionen erhöht wird; unten und in der Mitte fängt sie im zweiten Viertel der ersten Kammer an zu fallen, aber oben bleibt sie bis zur halben Länge auf ihrer Höhe. Fig. 303 zeigt die Temperaturen auf verschiedenen Höhen in der Mittellinie

der ersten Kammer, die dünne Linie 10 m, die dicke 20 m von der Vorderwand entfernt. Fig. 304 zeigt das Steigen der Temperatur von außen nach innen (Abkühlung durch die Wände).

Eschellmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 135) hat den verhältnismäßigen Einfluß von Wasserdampf und Salpeter auf die Kammertempe-

Fig. 300.

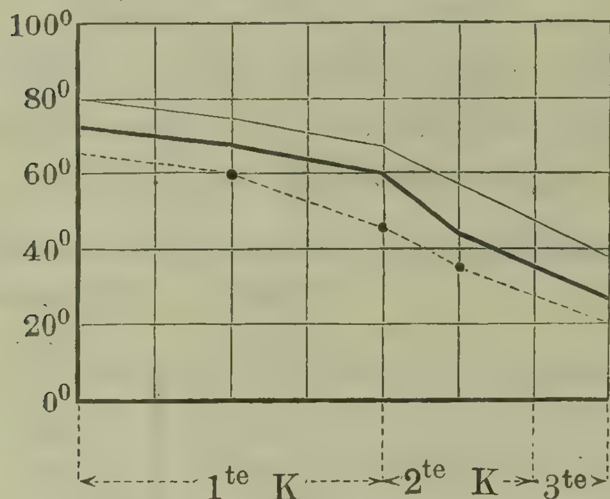


Fig. 301.

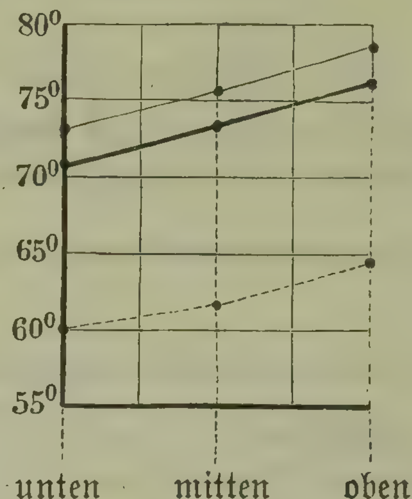


Fig. 302.

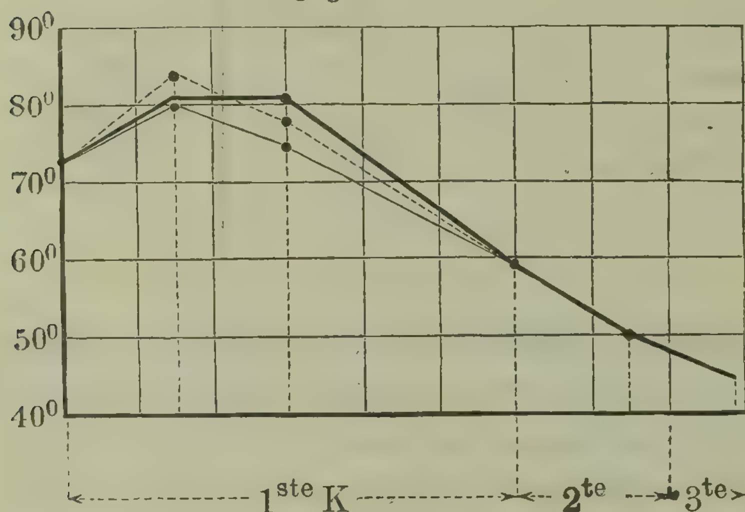
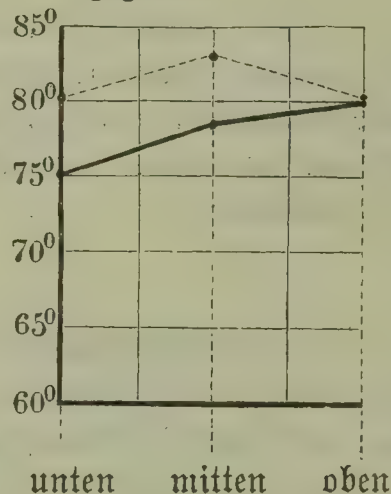
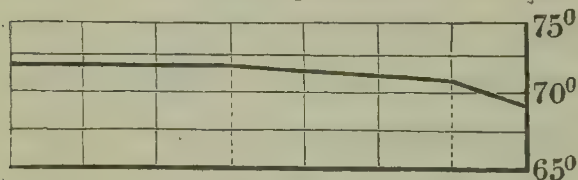


Fig. 303.



ratur zahlenmäßig geprüft. Wenn man die Tropfsäure der ersten Kammer $= 57^0$ B. annimmt, so entspricht dies der Verbindung: H_2SO_4, $2\,H_2O$ (Mol. = 134) oder einer Entwickelung von $53\,480 + 9418 = 62\,898$ W.-E. für 134 g dieser Säure. Die 54 g Wasserdampf von 125^0 C., welche zur Bildung von H_2SO_4, $2\,H_2O$ erforderlich sind, entsprechen 34 809 W.-E. Wir wollen nun annehmen, daß mehr Dampf zugeführt wird, und wir nehmen einen äußersten Fall an, nämlich die Bildung von H_2SO_4, $3\,H_2O$. Dies bedeutet weitere 18 g Wasserdampf von $125^0 = 11\,603$ W.-E., während die Reaktion: H_2SO_4, $2\,H_2O + H_2O$ noch 1729 W.-E. entwickelt. Wir müssen jedoch von den obigen 34 809 W.-E. die einer Kammertemperatur von 50^0 entsprechende Wärmemenge von 50,087 W.-E. für jedes Gramm Wasser, welches in dem Produkt zurückbleibt, also 2704, abziehen, und gelangen nun zu folgenden Zahlen. Die Bildung von

Fig. 304.



H_2SO_4, $2\,H_2O$ gibt aus 62 898 + 32 105 = 95 003 W.-E.
H_2SO_4, $3\,H_2O$ „ „ 95 003 + 10 702 + 1729 = 107 434 W.-E.

Nimmt man an, daß das in die Kammer eintretende Gas 6 Vol. SO_2 in 100 Gas enthalte, so hat man im ersten Falle 3 × 6 Vol. H_2O eingeführt und das Gesamtvolum auf 118 erhöht, im zweiten Falle 4 × 6 Vol. H_2O = 124 Gesamtvolum. Wir haben daher

für 118 Vol. eine Wärmeentwickelung von 95 003 W.-E., 1 Vol. = 805
„ 124 „ „ „ „ 107 434 „ 1 „ = 867

Nehmen wir nun die Kammertemperatur = 50°, die Außentemperatur = 15° an, so muß der Unterschied von 35° durch obige Reaktion hervorgebracht werden. Das Verhältnis 805 : 867 = 35 : 37,6 zeigt uns, daß die Einführung eines so großen Dampfüberschusses, daß das Wasser in der Schwefelsäure um ein ganzes Molekül vermehrt wird (und die Tropfsäure von 57 auf 51° B. sinkt), nur einen Unterschied von 2,6° in der Kammertemperatur macht. Die Maximalschwankungen, welche durch Wechsel in der äußeren Temperatur hervorgebracht werden, selbst im Sommer, wo sie am größten sind, fand man nie über 5° steigend. — Andererseits wurden von ihm folgende Bemerkungen über den Einfluß der Salpeterzufuhr auf die Kammertemperatur gemacht. Zwei Kammersysteme, welche fast gleiche Mengen von Pyrit brannten, erhielten ihren Salpeter ausschließlich in Form von Nitrose aus den Gay-Lussactürmen, und daher in kontinuierlicher Weise, während aller frischer Salpeter in einem dritten größeren System durch zweistündige Beschickung eines Salpeterofens mit festem Nitrat eingeführt wurde. Die beiden kleineren Systeme zeigen keine größeren Temperaturschwankungen, als die von der äußeren Luft veranlaßten, nämlich von 50 bis zu 53°; aber das große System zeigt eine regelmäßige Schwankung von 48 auf 68°, wobei die niedrigste Temperatur unmittelbar vor dem Einsetzen von frischem Salpeter auftritt, wenn die erste Kammer am schwächsten mit Salpeter versehen ist, und die Temperatur nach dem Einsetzen von Salpeter langsam ansteigt. Die Thermometer waren bei einer Entfernung von 6,6 m vom Gaseintrittsrohr eingesetzt; die Temperatur des Gases vom Eintritt war 35°. Die Verschiedenheit zwischen dem kleinen, kontinuierlich mit Salpeter gespeisten und dem großen, intermittierend gespeisten Systeme kann keiner anderen Ursache zugeschrieben werden, als eben der Art der Speisung mit Salpeter. Diese wurde endgiltig durch einen Versuch erwiesen, bei dem ein Einsatz von Salpeter ausgelassen wurde, so daß das betreffende Kammersystem nur noch mit ein wenig Nitrose im Gloverturm, etwa einem Fünftel der richtigen Menge von Salpeter, gespeist wurde. Hier stieg die Temperatur der mit 35° eintretenden Gase nur auf 41°; die Konzentration der Tropfsäuren sank sehr rasch, eine Menge Schwefligsäure entwich aus den Gay-Lussactürmen und der Kammergang wurde ganz unregelmäßig, bis nicht nur der fehlende Einsatz von Salpeter nachgeholt, sondern noch ein weiterer Zusatz zum Ersatz des in Stickoxydul verwandelten gemacht worden war. — Eschellmanns Versuche sprechen sehr für die kontinentale Methode der Speisung der Kammern mit Salpetersäure.

Sorel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 271) findet zwischen der Temperatur an der Vorderwand und Hinterwand der Kammer, 1,5 m über dem Boden gemessen, nur einen Unterschied von 2°, was dadurch erklärt wird, daß die durch die chemischen Reaktionen entwickelte Wärme den Gasen nur langsam durch Ausstrahlung von den Wänden entzogen wird. Der Raum zunächst an den Wänden ist natürlich am wenigsten warm (vergl. S. 627); von hier nach dem Inneren der Kammer zu steigt die Temperatur schnell an und erreicht in vielen Fällen ein Maximum in einer Entfernung von 10 bis 15 cm von der Wand; hierauf sinkt sie zuerst und steigt dann wieder langsam gegen die Kammermitte zu an. Leider wurden nicht sehr viele Beobachtungen angestellt; wir führen hier diejenige Reihe an, welche am vollständigsten ist, wobei nach Sorels eigener Bemerkung die Temperatur infolge der Sommerhitze außerordentlich hoch war:

Dicht an der Bleiwand	78,5 bis 79,7°
2 cm von der „	84,0
4 „ „ „ „	91,0
6 „ „ „ „	95,25
8 „ „ „ „	95,25
10 „ „ „ „	98,3
12 „ „ „ „	97,3

Sorel glaubt, daß diese Temperaturunterschiede sehr für Abrahams Theorie über den Weg der Gase in der Kammer sprechen (s. u.); auch macht er einen wichtigen Gebrauch davon in seiner eigenen Theorie der Schwefelsäurebildung.

Wir müssen noch eine abnorme, zuweilen beobachtete Erscheinung erwähnen, nämlich ein schnelles Sinken der Temperatur der ersten Kammer, während diejenige der letzten Kammer weit über die normale Höhe steigt. Dies geht stets Hand in Hand damit, daß die Farbe der Gase blasser wird, zuerst vorn, dann auch hinten, so daß selbst die letzte Kammer ganz grau werden kann. Zu gleicher Zeit kondensiert sich eine Menge Flüssigkeit an den Glasglocken oder Laternen. Schließlich kann die hinten unoxydiert fortgehende Menge von Schwefeldioxyd so hoch steigen, daß die Nitrose im Gay-Lussacturm denitriert wird und das entweichende Stickoxyd beim Zusammentreffen mit der äußeren Luft dicke rote Wolken bildet. Dieser Zustand wird durch alle Ursachen hervorgebracht, welche den normalen Prozeß stören, also Mangel an Salpeter, Mangel oder Überschuß an Dampf oder Luft; alle diese wirken dahin, daß der Prozeß zurückgehalten wird, so daß die erste Kammer zu wenig, und die letzte zu viel Arbeit verrichtet. Eine Untersuchung der Zusammensetzung der Gase beim Eintritt und Austritt, der Stärke und des Salpetergehalts der Tropfsäuren u. s. w. wird dahin führen, die Ursache der „Krankheit“ zu lokalisieren und das richtige Gegenmittel anzuwenden. Meist muß neben allen anderen Mitteln eine frische Dosis Salpeter gegeben werden, um die Temperatur der ersten Kammer hinauf und diejenige der letzten Kammer hinab zu bringen, das heißt, das Maximum der Produktion auf seinen richtigen Platz in dem ersten

Teile des Systems zu verlegen. Wenn es nicht möglich ist, eine genügende Menge von frischem Salpeter in die Kammer hineinzubringen, so muß man die Pyritöfen zurückhalten, um den Betrag von Schwefeldioxyd in der Kammeratmosphäre zu verringern. Auf alle Fälle sind die Anzeigen des Thermometers in der letzten Kammer sehr wichtig; wenn es über den normalen Punkt ansteigt, so ist das Verhältnis des Schwefeldioxyds zu den Salpetergasen und dem Wasserdampf sicher unrichtig, und Abhilfe sollte sofort erfolgen, ehe das Übel überhand nimmt.

Tiefe der Säureschicht.

Es ist ein allgemeiner Glaube der Praktiker, daß die Tiefe der Säureschicht am Boden der Kammer die Vollständigkeit und Regelmäßigkeit des Kammerprozesses beeinflußt. Nach ihrer Meinung wird das beste Ausbringen und der regelmäßigste Betrieb nur dann erzielt, wenn eine gehörig tiefe Säureschicht, sage 22 cm, in der Kammer steht. Im Gegensatz dazu leugnet ein erfahrener Säurefabrikant, G. Delplace, durchaus den angeblichen Vorteil einer tiefen Säureschicht. Er mußte einmal eine Kammer (mit am Boden angelöteten Seitenwänden) ohne alle Säure in Betrieb setzen; man konnte die Tropfen beim Hinabfallen auf das Blei plätschern hören. Trotzdem war das Ausbringen und der Salpeterverbrauch (1 Tl. $NaNO_3$ auf $3\,H_2SO_4$) so günstig wie in jedem anderen Falle. Man darf auch nicht übersehen, daß eine große Tiefe der Säureschicht den nutzbaren Kammerraum verringert. Ich teile die Ansicht, wonach es für die Regelmäßigkeit des Kammerbetriebs von Wichtigkeit ist, daß stets eine ziemlich tiefe Säureschicht am Boden der Kammer bleibe, aus dem Grunde, daß diese Schicht als Regulator für die Schwankungen in der Stärke und dem (damit ja auch direkt in Zusammenhang stehenden) Salpetergehalt der Säure dient. Diese Ansicht wird vollkommen bestätigt durch Beobachtungen, welche der erste der englischen Regierungsinspektoren, Carpenter, im 30. Alkali-Report, p. 65 mitteilt. In einer Fabrik, wo man der Kammer den Salpeter größtenteils in Form von Nitrierabfallsäure von der Nitrotoluolfabrikation zuführt, bildet sich auf der Kammersäure ein Häutchen von Nitrotoluol, und diese Abschließung gegenüber der Kammeratmosphäre bewirkt genau dieselbe Unregelmäßigkeit im Kammerbetriebe, wie eine zu geringe Säureschicht. Die letztere wird jedenfalls wesentlich als Regulator für den „Salpeter" dienen.

Auch die Erfahrungen in den Fabriken der Rhenania (1902) gehen ganz nach dieser Richtung.

Unregelmäßiger Betrieb. Salpeterverluste.

Nachdem wir bisher die Bedingungen des normalen Kammerprozesses festgestellt haben, müssen wir auch untersuchen, wie der Prozeß unregelmäßig, d. h. fehlerhaft werden kann, was stets zu Verlusten sowohl an Salpeter als an Schwefel führen muß.

Zuweilen erscheint „freies" Stickstoffperoxyd[1]) (Untersalpetersäure) in der letzten Kammer (nie vorher). Lunge und Naef (Chem. Ind. 1884, S. 8) haben gezeigt, daß dies nur dann eintritt, wenn die Zufuhr von Salpeter übermäßig stark ist, ganz unabhängig von dem größeren oder geringeren Überschusse von Sauerstoff, von welchem immer weit mehr als nötig vorhanden ist. In diesem Falle ist die Bildung von Schwefelsäure vor der richtigen Zeit schon zu Ende; in der letzten Kammer ist fast gar kein SO_2 mehr und das N_2O_3, welches nun nicht mehr durch die Reaktion 1. aufgenommen werden kann, dissoziiert sich allmählich zu NO und N_2O_4, worauf sich das erstere ebenfalls zu N_2O_4 oxydiert. Wenn letzteres die Bodensäure berührt, löst es sich in dieser auf und bildet nitrose Säure und Salpetersäure. Das meiste N_2O_4 geht aber mit dem übrig gelassenen N_2O_3 in den Gay-Lussacturm; da aber der Raum dieses Turmes nur auf normale Beanspruchung berechnet ist, so kann er nicht mehr alle Salpetergase zurückhalten und entläßt einen Teil derselben in Form von roten Dämpfen in die Luft, wodurch ein entsprechender Salpeterverlust entsteht.

Retter (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 10) konnte bei seinen recht genauen Untersuchungen an einem Einkammersysteme selbst am Ende desselben unter keinen Bedingungen freies N_2O_4 nachweisen, und schließt daraus, daß die zu dessen Bildung führenden Ausnahmsbedingungen bei einem Einkammersysteme überhaupt gar nicht zu erreichen sind.

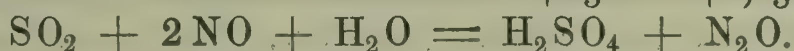
Weit ernstere Folgen hat ein Mangel an Salpeter. In diesem Falle ist die Schwefelsäurebildung zu langsam und es ist zu viel SO_2 in dem hinteren Teile der Kammern, wodurch eine Denitrierung der SO_5NH am unrechten Orte stattfindet. Es bildet sich viel NO; die Kammern werden hellgelb oder in extremen Fällen grau, und die Temperatur ist entweder höher oder niedriger, als für diesen Punkt normal ist. Infolge des relativen Wasserüberschusses wird die Bildung des Zwischenproduktes SO_5NH bedeutend erschwert; das NO bildet jetzt mit Sauerstoff und Wasser Salpetersäure, die auf den Boden sinkt, sich unverändert in der Kammersäure löst und somit dem Kammerprozeß entzogen wird. Solche Säure zeigt nicht „Salpeter" im Sinne des Praktikers; d. h. sie gibt beim Zusatz von Wasser keine gelben Dämpfe, weil sie wenig SO_5NH enthält; dabei kann sie aber so viel Salpetersäure enthalten, daß das Kammerblei erheblich angegriffen wird. Das Stickoxyd, welches in den Gay-Lussacturm übergeht, wird dort von der Schwefelsäure nicht aufgenommen, da infolge der großen Menge von verdünnendem Stickstoff keine Wirkung auf SO_2 und O eintritt, und oben entweichen sowohl NO als SO_2, also ein doppelter Verlust. Eine dritte Verlustquelle ist die Bildung von Stickoxydul, N_2O, für welche die Bedingungen nunmehr in viel höherem Grade als bei normalem Betriebe bestehen (siehe unten). Alles dies führt sofort zu einem schlechten Ausbringen an Schwefelsäure und großem Salpeterverlust,

---

[1]) Vergl. S. 643 und 671 darüber, was wir unter „freiem" Stickstoffperoxyd verstehen, nämlich die über das Verhältnis $NO + NO_2$ hinausgehende Menge von NO_2.

und da dies sofort auf den Kammerprozeß zurückwirkt, indem der Arbeitsvorrat von Sauerstoffüberträgern sich mit fortschreitender Geschwindigkeit vermindert, so ist es nicht zu verwundern, daß der Zustand der Kammern immer schlechter wird. Jeder Praktiker wußte längst, und Eschellmann hat darauf im einzeln hingewiesen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 136, vergl. S. 631), daß man, wenn es aus irgend welcher Ursache an Salpeter gefehlt hat, den mehrfachen Betrag des ursprünglich fehlenden oder „ersparten“ Salpeters einführen muß, um die „Krankheit“ der Kammern, wie manche es nennen, wieder zu heilen.

Ein anderer Weg, auf dem Salpeter verloren gehen kann, ist die Bildung von Stickoxydul, N_2O. Wir haben im 3. Kapitel (S. 185; vergl. auch S. 547 u. 613) gesehen, daß diese eintreten kann, wenn NO (oder N_2O_3) mit S_2O in Gegenwart von Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft. Die Reaktion kann dann wie folgt vor sich gehen:



$$SO_2 + 2NO + H_2O = H_2SO_4 + N_2O.$$

Es ist nicht unmöglich, daß unter ganz besonders ungünstigen Umständen die Reduktion sogar bis zur Bildung von elementarem Stickstoff oder von Ammoniak fortschreiten kann; aber dies tritt augenscheinlich nur ganz ausnahmsweise und in ganz und gar unwesentlicher Menge ein, während die meisten Chemiker annehmen, daß sich Stickoxydul selbst bei normalem Betriebe an den Stellen bildet, wo Wasser und Schwefeldioxyd in lokalem Überschusse sind. Ein positiver Beweis hierfür durch Nachweisung der Gegenwart von N_2O in Kammergasen ist noch nicht gegeben worden; in der Tat würden dies die uns bisher zu Gebote stehenden analytischen Methoden bei so geringen Mengen kaum zulassen.

Unleugbar ist in keinem Falle die Wiedergewinnung der bei der Schwefelsäurefabrikation betätigten Stickstoffoxyde vollständig. Selbst mit den besten Salpetergasaufhaltern und Denitrierungsapparaten und bei der bestmöglichen Betriebsführung ist der Verlust niemals unter 2 Tln. $NaNO_3$ auf 100 Tle. verbrannten Schwefel, meist aber darüber; der gewöhnliche heutige Durchschnittsverlust dürfte näher an 3 Tln. Salpeter sein. Die Quellen dieses Salpeterverlustes sind verschiedene, und lassen sich in mechanische und chemische unterscheiden. Mechanische Verluste entstehen durch unvollständige Absorption von N_2O_3 oder N_2O_4 in dem Gay-Lussacturme, durch den regelmäßigen geringen Salpetergehalt aller dem Prozeß zum Gebrauch oder Verkauf entzogenen Schwefelsäure und durch zufällige Lecke aus den Arbeitstüren, Kammern u. s. w. Chemische Verluste werden verursacht durch die Reduktion der Stickstoffoxyde unter den Zustand hinab, in dem sie wieder oxydiert oder im Gay-Lussacturme absorbiert werden können. Meist schreibt man diesen chemischen Verlust einer Reduktion der Stickstoffoxyde bis auf den Zustand von Stickoxydul oder selbst elementaren Stickstoff, nach Raschig auch auf den von Ammoniak zu; aber letzteres findet sich nach Raschigs eigenen Angaben nur unter ganz außergewöhnlichen Umständen und braucht für gewöhnliche Fälle nicht in Betracht gezogen zu werden. Daß eine Reduktion zu N_2O wirklich unter gewissen Umständen, nämlich bei Überschuß von SO_2 und Wasser, eintreten kann, ist von R. Weber und mir nachgewiesen worden (S. 185);

vermutlich treten diese Umstände bis zu einem gewissen Grade in jeder Bleikammer ein, aber überall eher als im Gloverturme, wo man eine Zeitlang gerade die Ursache solcher Verluste suchte (S. 565). Es ist indessen ganz und gar unsicher, in was für einem Verhältnisse zueinander die mechanischen und chemischen Verluste stehen, und die merkwürdigsten Meinungsverschiedenheiten bestehen in dieser Beziehung. Manche Chemiker behaupten, daß die mechanischen Verluste, insbesondere die durch unvollkommene Absorption im Gay-Lussacturme verursachten, weitaus die wichtigsten Verlustquellen von Salpeter seien (Lunge und Naef, Chem. Ind. 1884, S. 11; Benker, Sorel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 279; vergl. oben S. 554); andere sind entgegengesetzter Meinung. Es scheint mir nutzlos, diese Kontroverse ins einzelne zu verfolgen, da ein abschließender Beweis von keiner der beiden Seiten gegeben worden ist, und wir wollen nur einige andere hierauf bezügliche Literaturangaben machen: Hurter, Davis, Jackson, Mactear, Cox und Lunge im 39. Bande der „Chemical News“ (S. 170, 193, 205, 215, 227, 232, 237, 249); Eschellmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 134); Hamburger (ebend. 1889, S. 167).

Es ist eine Tatsache, daß durch Vergrößerung der Gay-Lussactürme über das früher übliche Maß hinaus der Salpeterverlust erheblich vermindert werden kann, worauf an seinem Orte (S. 510 f.) hingewiesen worden ist. Aber es scheint, als ob die praktische Grenze in dieser Richtung schon erreicht worden sei, wenn die Gay-Lussactürme bei gewöhnlicher Koksfüllung einen Inhalt von 2 oder höchstens 3 Proz. des Kammerraumes haben. Eine weitere Zugabe von Absorptionsraum bewirkt nur noch eine ganz unbedeutende Salpeterersparnis. Die Ursache hiervon ist jedenfalls die von Bailey (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 92) erwähnte, daß nämlich der Löslichkeitskoeffizient von N_2O_3 in Schwefelsäure durch die enorme Verdünnung mit Sauerstoff und Stickstoff in den Austrittsgasen entsprechend stark verringert wird, weshalb eine absolut vollständige Absorption des N_2O_3 ein Ding der Unmöglichkeit ist. Auch hat Sorel (a. a. O.) durch Beobachtung und Rechnung in ähnlicher Weise gefunden, daß in einem speziellen Falle die Austrittsgase notwendigerweise Salpetrigsäure im Betrage von 3,09 Proz. $NaNO_3$ auf den Schwefel mit fortnehmen mußten, d. h. mehr als die am besten arbeitenden Fabriken überhaupt verbrauchen. Vor allem haben die ausgedehnten, von mir mit Marchlewski angestellten Versuche (oben S. 192) diese Schlüsse bestimmt als richtig erwiesen. Allerdings weisen direkte Analysen der Austrittsgase in vielen Fällen nur einen Teil (ein Drittel oder ein Viertel) des Salpeterverlustes nach; aber das kann einfach an der unvermeidlichen Unvollkommenheit der analytischen Methoden liegen, da es äußerst schwer oder vielmehr unmöglich ist, sämtliches N_2O_3 oder N_2O_4, das mit seinem zehntausendfachen Volum oder noch mehr von anderen Gasen verdünnt ist, in Absorptionsröhren zurückzuhalten. Jede auf die Analyse von Austrittsgasen gegründete Betrachtung ist daher äußerst unsicher, wenn sie erweisen will, daß der Verlust aus dieser Quelle zu klein ist, um ohne die Ausnahme eines erheblichen chemischen Verlustes auszukommen.

Noch schwerer als N_2O_3 ist es, NO zu bestimmen, wenn es mit einem

sehr großen Überschusse von anderen Gasen gemengt ist, und daher sind Schlüsse der eben erwähnten Art noch unsicherer. Der Verlust von NO kann teils als ein mechanischer, teils als ein chemischer angesehen werden. Ersteres ist der Fall, weil das von den Kammern selbst herkommende NO nur auf mechanischem Wege der Oxydation zu N_2O_4 und darauf folgenden Absorption im Gay-Lussacturme entgangen ist. Aber der Verlust muß als chemischer angesehen werden, wenn das NO im Gay-Lussacturme selbst durch irgend welche Reduktionswirkung aus der Nitrose entstanden ist. Wir haben gesehen, daß eine solche Wirkung durch einen zufälligen Überschuß von SO_2 entstehen kann (S. 554 f.); aber dies geschieht nur ausnahmsweise in irgend erheblichem Grade, obwohl es möglich ist, daß die auch bei regelmäßigem Betriebe immer in den Austrittsgasen enthaltene SO_2 selbst bei ihrer äußerst geringen Menge doch noch eine gewisse reduzierende Wirkung im Gay-Lussacturme ausübt. Hjelt (Dingl. polyt. Journ. **226**, 174; vergl. 1. Aufl. dieses Buches, S. 570) schrieb einen gewissen Salpeterverlust, im Betrage von 0,12 $NaNO_3$ auf 100 H_2SO_4, der Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure im Gay-Lussacturme zu und Davis (Chem. News **37**, 155) ging in dieser Beziehung noch weiter, hielt aber später seine Ansicht nicht mehr aufrecht, während Hjelts Beobachtung für eine ganz ausnahmsweise angesehen werden muß, nach den mir von Dr. Th. Ernst in Lehrte brieflich mitgeteilten Beobachtungen. Augenscheinlich spielt die arsenige Säure eine äußerst geringe Rolle in dieser Sache.

Eine wichtigere Rolle bei dem Salpeterverluste spielt jedenfalls die Koksfüllung der Gay-Lussactürme. Ich habe schon vor längerer Zeit (S. 198 u. 514) gezeigt, daß der Koks alle in den Gay-Lussacturm in Form von N_2O_4 hineinkommende Salpetersäure reduziert, so daß die unten herauskommende Nitrose immer nur N_2O_3 enthält. Später (ebend.) habe ich dann gezeigt, daß auch Nitrosylschwefelsäure selbst durch Koks unter Entweichen von NO zersetzt wird. Diese Wirkung wird durch höhere Temperatur ungemein verstärkt, und dies kann einer der Gründe sein, warum es sich empfiehlt, sowohl die Gase als auch die Absorptionssäure möglichst abzukühlen. Es spricht auch für die Füllung der Gay-Lussactürme mit nicht reduzierbarem Material (S. 515).

Ich habe schon oben (S. 556) darauf hingewiesen, daß das aus diesem oder jenem Grunde aus dem Gay-Lussacturme entweichende Stickoxydgas wohl jedenfalls noch zurückzuhalten wäre, wenn man es mit Überschuß von Sauerstoff (der wohl immer ohnehin in den Austrittsgasen noch genügend vorhanden ist) und Wasser zusammenbringt, also die Gase vor dem Austritt in die Luft oder den Kamin noch in einem kleinen Koksturme oder besser Plattenturme mit Wasserspeisung behandelt. Man wird hierdurch sicher noch mehr Salpeter als bisher sparen können.

Schlußbemerkung über den Kammerbetrieb.

Bei der Überwachung des Prozesses darf man niemals vergessen, daß ein und dasselbe Symptom durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden kann. So kann die Abnahme der Stärke der sich bildenden Schwefelsäure sowohl

durch Verminderung ihrer Produktion als auch durch Vermehrung der Menge des Wasserdampfes infolge zu starker Heizung des Dampfkessels verursacht werden. Eine Hemmung des Zuges kann ebensowohl durch Abnahme der Schwefelsäurebildung als auch durch atmosphärische Einflüsse oder durch Verstopfung der Röhren und Kanäle, die zur Führung der Gase dienen, hervorgebracht werden. Die Umwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure wird durch Mangel an Luft infolge eines zu geringen Zuges und auch durch großen Überschuß von Luft infolge eines zu starken Zuges beeinträchtigt. Derselbe Fehler entsteht nicht nur infolge eines Überschusses von Wasserdampf, durch dessen Verdichtung aus dem Gasgemenge Salpetersäure niedergeschlagen wird, sondern auch durch Mangel an Wasserdampf, wodurch dem Gasgemenge salpetrige Säure in Verbindung mit Schwefelsäure als Nitrosylschwefelsäure entzogen wird, und in allen diesen Fällen nimmt die Stärke der entstehenden Schwefelsäure ab. Gerade darin, daß bei der Darstellung der Schwefelsäure eine gewisse Wirkung durch mehrere verschiedene Ursachen hervorgebracht werden kann, liegt der Grund, weshalb diese Fabrikation recht viel Umsicht und Erfahrung beansprucht.

Verteilung der Gase und Verhältnis der Bildung der Säure in den verschiedenen Teilen des Bleikammersystems.

Die folgenden Beobachtungen und Betrachtungen besitzen weit mehr als nur ein theoretisches Interesse. Sie hängen innig mit den Fragen zusammen, welches die beste Form der Bleikammern ist, ob man Berührungsoberflächen für die bessere Kondensation der Säure außer bloßem Kammerraume anbringen soll, was die wirkliche Arbeitsleistung der verschiedenen Teile des Bleikammersystems ist, ob diese Arbeitsleistung auf vorteilhafterem Wege erreicht werden kann u. s. w. Diese Fragen mußten allerdings schon früher ziemlich ausführlich behandelt werden (S. 395, 412, 413, 417) und sie werden auch die Theorie der Schwefelsäurefabrikation beeinflussen.

Die von H. A. Smith in seinem Schriftchen: „Über die Chemie der Schwefelsäurefabrikation“ (London 1873; ins Deutsche übersetzt, mit vielen oft widerlegenden Zusätzen, von Fr. Bode) angestellten Versuche sind ganz und gar unzuverlässig, wie schon an mehreren Orten (S. 396 und 624) angeführt und namentlich in der 1. Aufl. d. W., S. 260 ff. ausführlich nachgewiesen worden ist. Sein Schluß, daß die Hauptmenge der Säure in den Kammern dicht bei der Oberfläche der Bodensäure erzeugt und kondensiert wird, ist von keinem anderen Beobachter bestätigt worden und wir halten uns dabei nicht weiter auf, um so weniger, als er in direktem Widerspruch mit seinen eigenen Gasanalysen steht.

Hasenclever (A. W. Hofmanns Bericht über die Wiener Ausst. I, 178) brachte Bleischalen an verschiedenen Stellen seiner Kammern an, mit 30 cm darüber befestigten Deckeln und fand dann, daß an allen Stellen der Kammer ungefähr dieselbe Säuremenge gebildet werde. (Dies läßt sich allerdings nicht

endgiltig auf diesem Wege nachweisen, da die Schalen als Kontaktoberflächen wirken; vergl. S. 414 ff.)

Mactear (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 224) hat eine ausführliche Reihe von Beobachtungen über die Verteilung und Kondensation der Gase in den Bleikammern veröffentlicht. So weit sie sich darauf erstrecken, den Punkt zu entscheiden, an welcher Stelle der Kammer die Bildung der Säure hauptsächlich stattfindet, sind sie für uns nutzlos, da sie auf das unrichtige Prinzip, die auf Schalen von bestimmter Oberfläche sich verdichtende Säuremenge zu messen, gegründet sind. Es ist oft gezeigt worden, und zwar auch von Mactear selbst in demselben Aufsatze, daß feste (oder flüssige) Oberflächen in den Kammern einen intensiv verdichtenden Einfluß auf die Säure haben, was bedeutet, daß der aus unsichtbar kleinen Tröpfchen zusammengesetzte Nebel beim Anstoßen an solche Oberflächen zu großen Tropfen zusammenfließt und sich auf den Schalen verdichtet; daher entspricht die von den Schalen ablaufende Säure nicht derjenigen, welche in dem Raume darüber gebildet worden ist, sondern einer viel größeren Menge, welche zum Teil, und vielleicht größtenteils, in einiger Entfernung von der Stelle, wo sich die Schale befindet, entstanden ist, wie vor allem aus dem Folgenden hervorgeht.

Naef (Chem. Ind. 1885, S. 287) hat sehr deutlich gezeigt, wie wenig man sich darauf verlassen kann, die Menge der in einem speziellen Teile der Kammer gebildeten Säure mittels Auffangungsschalen (Säuretischen) zu messen. Die von den früheren Beobachtern zu Grunde gelegte Annahme ist die, daß die Schalen sämtliche in dem senkrecht darüber befindlichen Raume gebildete Säure sammeln. Wäre dem so, so würde man fast gar keine Säure finden, wenn die Schale bedeckt wird. Wenn jedoch die Tropfen in schiefer Richtung fallen, so wird eine gewisse Menge von Säure gefunden werden und diese Menge sollte im Verhältnis zu der Entfernung zwischen Schale und Deckel stehen. Aber selbst dies ist nicht der Fall. Naef stellte in der Kammer auf einer Seite eine offene Schale, auf der anderen Seite eine Schale mit einem etwas breiteren Deckel auf, welcher in veränderlichem Abstande davon aufgehängt war. Das Ergebnis wöchentlicher Durchschnitte war folgendes. Die Schale sammelte, wenn der Deckel 30 cm darüber aufgehängt war, genau so viel Säure als die offene, und selbst als der Deckel nur 10 cm über der Schale aufgehängt wurde, war die Säuremenge noch beinahe ebenso groß, wie bei der offenen Schale. Wiederholte Beobachtungen hatten immer wieder dasselbe Ergebnis. Diese überraschende Erscheinung läßt sich nicht durch schiefen Fall der Tropfen erklären, denn dann müßten sie in einem Winkel von 20° fallen, was sich selbst bei stürmischer Bewegung, wie sie in den Kammern überhaupt nie vorhanden ist, nicht einstellen würde. Die einzige Erklärung, zu welcher eine Menge von Beobachtungen, auch diejenigen von Mactear, führen, ist die, daß die Schwefelsäure nach ihrer Bildung in Form eines sehr feinen Nebels besteht, welcher sich nur sehr langsam in Form von wirklichen Tropfen niederschlägt und von den Gasen durch große Entfernungen hin forgetragen wird, aber sich sofort zu wirklichen Tropfen verdichtet, wenn er gegen feste (oder vielleicht auch flüssige) Oberflächen anstößt. Daher setzt sich die Säure

gar nicht am Orte ihrer Bildung in flüssiger Form ab, sondern erst weiter hinten und zwar in sehr verschiedenen Mengen, je nach den Oberflächen, welche sie antrifft. Daher stammen auch die anscheinenden Widersprüche zwischen den Ergebnissen der Gasanalysen und denjenigen der Messungen der auf den Säuretischen verdichteten Säure. Die letztere Beobachtungsmethode ist ganz wertlos für die Entscheidung der Frage, wie die chemischen Reaktionen fortschreiten; dies kann man nur mit Hilfe von Gasanalysen studieren. Diese Methode setzt voraus, daß die Gase in einem bestimmten Querschnitt der Kammer ziemlich gleichmäßig gemischt sind; aber daß dem so ist, beweisen sowohl die Analysen von Lunge und Naef (s. u.), als auch diejenigen von Mactear selbst. Die Tatsache, daß fast ebenso viel flüssige Säure auf den nahe der Decke wie auf den nahe am Boden aufgestellten Schalen aufgefunden wird, erklärt sich leicht aus Abrahams Theorie der Spiralbewegung der Gase (s. u.), von der sie in der Tat eine notwendige Folgerung ist.

Wir können daher Mactears Folgerung nicht zustimmen, wonach die Hauptmenge der Säure im oberen Teile der Kammer gebildet wird. Dies stimmt nicht einmal zu seinen eigenen Analysen der Kammergase und noch weniger mit seinem weiteren Schlusse (a. a. O. S. 228), daß es vor allem erforderlich sei, reichlichen Kammerraum zu geben, wobei es auf die Form der Kammer nicht ankomme. Das Argument, daß die sich bildende und auf den Boden der Kammer fallende Schwefelsäure die Gase verdrängen und nach oben drängen müsse, ist ungiltig, denn das Volum der sich bildenden Säure ist mehrere hundert Male kleiner als das der bei ihrer Bildung beteiligten Gase, so daß die erwähnte Wirkung unmerklich klein sein muß.

	Gase beim Eintritt in								
	den Gloverturm	erste Kammer	zweite Kammer	dritte Kammer	vierte Kammer	fünfte Kammer	sechste Kammer	den Gay-Lussacturm	Austrittsgas
SO_2	6,3	6,3	4,5	2,6	1,4	0,7	0,3	0,03	0,03
O nötig für SO_3 .	3,2	3,2	2,2	1,3	0,7	0,35	0,11	—	—
N entsprechend dem Fe_2O_3 und SO_3	45,6	45,2	46,6	48,0	48,9	49,4	49,7	49,9	50,0
O im Überschuß . .	9,4	9,4	9,7	10,0	10,2	10,3	10,3	10,4	10,4
N „ „ . .	35,5	35,8	36,9	38,0	38,7	39,1	39,4	39,5	39,3
N_2O_4	—	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,01

Sehr interessant sind Mactears Beobachtungen über das Verhältnis, in welchem die Säure in verschiedenen Teilen der Kammer gebildet wird. Vorstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Gase in den verschiedenen Teilen eines Kammersystems, das mit Glover- und Gay-Lussactürmen versehen

war, berechnet aus einer Menge von Beobachtungen. (Im Original sind die Zahlen bis zur dritten Dezimalstelle der Prozente angegeben, aber wir beschränken sie auf eine Dezimalstelle, da die Beobachtungen selbst bis zu dieser Stelle nicht genau genug sind. Der Salpeter ist im Original sämtlich als N_2O_4 berechnet, was sicher unrichtig ist, und wenn wir an die Unvollkommenheit der früheren analytischen Methoden dafür denken, so müssen wir überhaupt die Zahlen für Salpeter mit allem Vorbehalt aufnehmen.)

Die nächste Tabelle gibt die verhältnismäßige Verdichtung von Säure in den sechs aufeinander folgenden Kammern.

Nummer der Kammer	Säure gemacht Tons	H_2SO_4 in der gemachten Säure Tons	Überschuß an Wasser Tons	Prozent der in jeder Kammer gemachten H_2SO_4
1	23,52	19,89	3,63	32,20
2	22,59	18,68	3,91	30,26
3	20,35	14,89	5,46	24,11
4	10,23	4,35	5,88	7,04
5	5,84	3,09	2,75	5,00
6	2,19	0,86	1,33	1,39

Die letzte Tabelle, welche wir Mactear entnehmen, zeigt die verhältnismäßigen Kondensationen der einzelnen Kammern verschiedener Kammersysteme.

Kammer 1 . .	31,50	32,20	32,5	38,4	34,1	33,8	52,4	63,9	38,7	78,6	53,9	81,8	26,1	32,0
„ 2 . .	29,27	30,26	24,8	35,2	20,0	42,2	26,4	36,1	33,6	21,4	36,9	17,8	31,3	29,0
„ 3 . .	18,71	24,11	19,3	15,6	19,7	22,6	16,5	—	12,9	—	9,2	—	20,4	17,5
„ 4 . .	10,32	7,04	15,5	6,2	18,1	—	—	—	9,8	—	—	—	11,8	13,7
„ 5 . .	6,45	5,00	5,8	3,2	7,2	—	—	—	3,4	—	—	—	7,9	5,4
„ 6 . .	3,75	1,39	2,1	1,4	0,5	—	—	—	1,6	—	—	—	2,4	2,4
„ 7 . .	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Endrohr . . .	—	—	—	—	—	1,3	4,7	—	—	—	—	0,4	—	—
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Folgende teilweise Analysen von Kammergasen, abgesaugt an den Verbindungsröhren, werden von Crowder mitgeteilt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 302):

	aus Stückkiesöfen		aus Etagenöfen	
	SO_2	O	SO_2	O
Zwischen Gloverturm und erster Kammer .	6,9	8,0	5,2	11,8
„ erster und zweiter Kammer . . .	4,4	7,5	2,4	11,8
„ zweiter und dritter „ . . .	1,9	5,7	1,2	10,6
„ dritter und vierter „ . . .	0,4	6,1	0,6	10,2
„ vierter und Gay-Lussac	0,3	5,7	0,4	9,3

Aus einer schottischen Fabrik:

	SO_2	O
Zwischen Gloverturm und erster Kammer	6,32	12,5
„ erster und zweiter Kammer	4,44	11,89
„ zweiter und dritter „	2,63	11,28
„ dritter und vierter „	1,40	10,86
„ vierter und fünfter „	0,70	10,61
„ fünfter und sechster „	0,26	10,46
„ sechster Kammer und Gay-Lussac	0,035	10,38

Nach Mitteilungen von Benker (1902) soll bei „Intensivbetrieb“ im ersten Viertel der ersten Kammer (bei drei Kammern) 10 Proz. der Gesamtreaktion stattfinden; der größte Fall der gebildeten Säure findet aber erst in der Mitte der Kammer statt.

Eine ausgedehnte Untersuchung über die in den Bleikammern vor sich gehenden Erscheinungen ist von mir zusammen mit Naef in der Fabrik zu Ütikon bei Zürich gemacht worden, wo uns einige Monate lang ein Kammersystem zu diesem Zwecke zur Disposition gestellt wurde. Aus unserem Bericht darüber (Chem. Ind. 1884, S. 5 ff.) habe ich schon mehrere Stellen angeführt, u. a. die Analysenmethoden (S. 364) und die Beobachtungen der Kammertemperaturen (S. 626). Hier sei nur ein sehr kurzer Auszug aus den erhaltenen wichtigen Resultaten gegeben, und darauf verwiesen, daß eine neuerdings von Retter angestellte Untersuchung an im Betrieb stehenden Kammersystemen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4) zu ganz ähnlichen Ergebnissen geführt hat. Das aus drei Kammern bestehende System zu Ütikon ist schon auf S. 627 kurz beschrieben worden. Sie wurden an zwölf verschiedenen Stellen mit vollständigen Sätzen von Absorptionsröhren, großen Aspiratoren und allen anderen Apparaten versehen, welche zur Ausführung der eingehendsten und genauesten Analysen der Kammergase, welche bis dahin gemacht worden sind, dienen konnten[1]).

[1]) Es ist nicht zu leugnen, daß selbst diese Analysen die wirklichen Tatsachen nicht genau darstellen. Gewisse Veränderungen können und müssen sogar beim Durchstreichen der Gase durch die Absorptionsapparate stattgefunden haben. Im besonderen ist die Bestimmung des Stickoxyds keine sehr genaue Operation (S. 225 u. 364). Auch kann man nicht annehmen, daß die angesaugten Gasproben immer den Durchschnitt des betreffenden Teiles der Kammer darstellten, und es war ganz unmöglich, so zu verfahren, daß eine und dieselbe Gasmenge auf ihrem Wege durch die Kammern verfolgt worden wäre. Unsere Analysen können daher nicht den Anspruch erheben, in allen Einzelheiten als maßgebend zu gelten; aber man darf sie sicher als den allgemeinen Gang des Prozesses darstellend betrachten. Sorel hat unsere Methoden kritisiert, aber keine besseren vorgeschlagen; sein eigenes Verfahren, nur die Tropfsäuren zu analysieren, ist ganz irreführend, da es keinerlei Notiz von dem Verhältnis von Sauerstoff und Stickoxyd in den Gasen nimmt; und wenn er, wie es den Anschein hat, die Reduktionskraft der Säuren dadurch maß, daß er eine Lösung von Chamäleon in die Säure einlaufen ließ, so muß er selbst da Salpetersäure gefunden haben, wo keine vorhanden war, wie ich schon 1877 bewiesen habe (Berl. Ber. 10, 1047).

Der erste von sechs Versuchen bewies entschieden, daß in einem normal arbeitenden Kammersystem, welches reichlich, aber nicht übermäßig mit Salpeter versehen war, die beiden letzten Kammern gar kein Stickstoffperoxyd[1]), sondern ausschließlich Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid) enthielten. Berzelius und später R. Weber und Hasenclever haben behauptet, daß N_2O_3 der wirkliche Sauerstoffüberträger ist, während die meisten anderen Chemiker N_2O_4 dafür ansahen; aber Berzelius warf überhaupt damals noch N_2O_3 und N_2O_4 zusammen, und weder Weber noch Hasenclever, welche natürlich diese beiden Körper scharf unterscheiden, gaben irgend welchen Beweis für ihre Annahme, daß das salpetrige Gas in der Kammer N_2O_3, nicht N_2O_4 ist. Die Beobachtungen von Naef und mir gaben zum ersten Male eine tatsächliche Unterlage für die Behauptung, daß Salpetrigsäure der wirkliche Sauerstoffüberträger in dem Bleikammerprozeß ist. Unsere Beobachtungen haben mit Klarheit die Tatsache festgestellt, daß in einer normal arbeitenden Kammer kein „freies“ Stickstoffperoxyd gefunden wird, und dies ist auch von Retter (a. a. O.) vollkommen bestätigt worden. Allerdings war es unmöglich, zwischen den einzelnen Stickstoffoxyden in der ersten Kammer genau zu unterscheiden, da leider keine analytischen Methoden bekannt sind, durch welche dies in Gegenwart der dort vorhandenen großen Menge von SO_2 geschehen könnte; alles was man tun kann, ist, die Stickstoffoxyde entweder als NO und N_2O_3, oder als NO und N_2O_4 zu berechnen. Aber daß das Erstere dem Letzteren vorzuziehen ist, erhellt aus unseren weiteren Versuchen, welche zeigten, daß selbst dann, wenn auf abnormem Wege N_2O_4 in der letzten Kammer erzeugt worden war, doch die zweite (vorletzte) Kammer nie freies (d. h. überschüssiges) N_2O_4 enthielt. A priori ist es demnach höchst unwahrscheinlich, daß die erste Kammer, wo die reduzierende Wirkung der SO_2 so viel vorherrschender als in der zweiten und dritten Kammer ist, der Stickstoff in einem höheren Oxydationszustande, als in den hinteren Kammern existieren sollte. Es muß daher als Tatsache hingestellt werden, daß die in den letzten Kammern vorhandenen Stickstoffoxyde im wesentlichen die Zusammensetzung von Stickstofftrioxyd haben, in der ersten Kammer von überschüssigem Stickoxyd, NO, begleitet.

Bei einer anderen Reihe von fünf Versuchen wurde die Menge des Salpeters weit über das normale Maß hinaus vergrößert, so daß massenhaft gelbe Dämpfe aus dem Gay-Lussacturm entwichen. Unter diesen anomalen Bedingungen wurde in der dritten, aber nie in der zweiten Kammer freies (überschüssiges) Stickstoffperoxyd gefunden. Die Kammern enthalten also freies Stickstoffperoxyd

[1]) Um Wiederholungen zu vermeiden, unterscheide ich nicht zwischen NO_2 und N_2O_4, sondern nenne die Mischung immer „Stickstoffperoxyd“, was natürlich dasselbe wie die ungenaue Bezeichnung: „Untersalpetersäure“ bedeutet. In dem oben folgenden Auszuge aus unseren Beobachtungen von 1883 ist die Bezeichnung „Stickstofftrioxyd“ oder „Salpetrigsäureanhydrid“ beibehalten, aber wir wissen jetzt (vergl. S. 182), daß diese damals für richtig gehaltene Bezeichnung nicht genau ist, und daß dasjenige, was nach den Analysen als N_2O_3 gefunden wird, beim Freiwerden größtenteils in NO und NO_2 zerfällt.

nur bei abnorm starker Salpeterzufuhr. Die Bildung von N_2O_4 muß als eine sekundäre Reaktion angesehen werden, welche auf folgendem Wege verursacht wird. Bei abnorm starker Salpeterzufuhr wird die Oxydation von SO_2 zu H_2SO_4 schon in den ersten Kammern fast zu Ende geführt, soweit dies überhaupt angeht (was nie bis zum völligen Verschwinden der SO_2 geht). Daher schwebt sehr wenig Schwefelsäure als Nebel in der letzten Kammer, und existiert daher kein Hindernis für die Oxydation von NO bis zu N_2O_4, während eine solche, wie wir sehen werden, bei Gegenwart von Schwefelsäure allerdings nicht eintritt. Außerdem ist die in den berührten Fällen noch anwesende Menge von SO_2 so außerordentlich gering (0,0004 bis 0,002 Proz.), daß ihre reduzierende Wirkung kaum mehr fühlbar sein kann. Der aus alledem zu ziehende Schluß ist, daß das „freie“ Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure), welches ja in normal arbeitenden Kammern gar nicht vorhanden ist, keinen wesentlichen Anteil an der Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern haben kann.

(So oft ich in diesem Werke von „normal“ und „abnorm“ arbeitenden Kammern rede, verstehe ich diese Ausdrücke in dem für deutsche und englische Fabriken geltenden Sinne, d. h. für einen Kammerraum von mindestens 1 cbm pro Kilogramm verbrannten Schwefel. Bei dem „Intensivbetrieb“ einiger französischer Fabriken, welche die Säureproduktion bis zu einem Kammerraume von nur 0,75 cbm pro Kilogramm Schwefel treiben, muß man mit einem sehr großen Überschusse von Salpeter arbeiten, den man in allen anderen Fabriken „abnorm hoch“ nennen würde, der es aber unter diesen Umständen nicht ist. Dies führt dann zu dem regelmäßigen Auftreten von Stickstofftetroxyd in der letzten Kammer und vielleicht sogar von Salpetersäure in der Nitrose vom Gay-Lussacturm. Sorels Angaben über diesen Punkt werden freilich durch den oben S. 642 berührten Fehler in seiner analytischen Methode unsicher gemacht, da dieser Fehler das Verhältnis von Salpetersäure größer als in Wirklichkeit erscheinen lassen muß.)

Weitere Versuche von Naef und mir erwiesen folgende wichtige Tatsachen: 1. Selbst bei abnorm niedrigem Sauerstoffgehalt der Antrittsgase (4 Proz.) tritt die Bildung von freiem N_2O_4 ein, wenn ein Überschuß von Salpeter in die Kammern eingeführt wird. 2. Selbst bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt der Austrittsgase (8,18 bis 9,19 Proz.) wird kein freies N_2O_4 gebildet, wenn die Zufuhr von Salpeter normal gewesen ist. Dies zeigt, daß die in die Kammern eingeführte Luftmenge gar keinen Einfluß auf die Bildung von freiem Stickstoffperoxyd hat, welche vielmehr ausschließlich durch einen Überschuß von Salpeter veranlaßt wird.

In unserer Arbeit folgen dann Versuche über den Verlust an Stickstoffverbindungen, welche später erwähnt werden sollen, und dann Versuche über die Verteilung der Gase und den Fortschritt des Kammerprozesses. Für diesen Zweck waren acht Sätze von Absorptionsapparaten an verschiedenen Teilen der Kammer angebracht, von denen immer drei auf einmal arbeiteten; an jedem Orte wurden immer mindestens 20 Liter Gase angesaugt, und der Versuch ging durch fünf bis sechs Stunden fort. Es wurden fünf vollständige Versuchsreihen der Art durchgeführt, welche sowohl die normale Arbeit als die

Arbeit bei Mangel an Salpeter in den Kammern in sich begriffen. Es würde zu weit führen, die Einzelheiten der Analysen zu geben; sie erwiesen folgende Tatsachen. Wenn die Kammern normal arbeiten, nimmt der Gehalt der Gase an SO_2 rasch ab und ist in der Mitte der ersten Kammer schon von 7 Proz. auf 1,7 bis 1,9 Proz. gefallen, so daß etwa 70 Proz. der SO_2 in Schwefelsäure verwandelt worden sein muß. Von hier bis zum Ende der ersten Kammer tritt nur sehr wenig Wirkung ein, und nur 4 Proz. der ursprünglich anwesenden SO_2 werden hier oxydiert. Beim Eintritt in die zweite Kammer belebt sich die Reaktion plötzlich von neuem, und in der Mitte dieser Kammer enthält das Gas nur noch 0,2 bis 0,4 Proz. SO_2, indem bis dahin wieder 20 Proz. der ursprünglichen SO_2 absorbiert worden sind. Von hier an bis zum Ende des Systems geht die Oxydation sehr langsam vor sich und nie bis zu dem Punkte, daß alle SO_2 absolut verschwunden wäre. Die Kurven, Fig. 305 und 306, zeigen dies sowohl für den normalen Betrieb (dicke Linie), als auch bei mangelndem Salpeter (dünne Linie). Die Abszissen entsprechen der Länge der Kammern, die Ordinaten der prozentischen Umwandlung von SO_2 in H_2SO_4. Auch ist

Fig. 305.

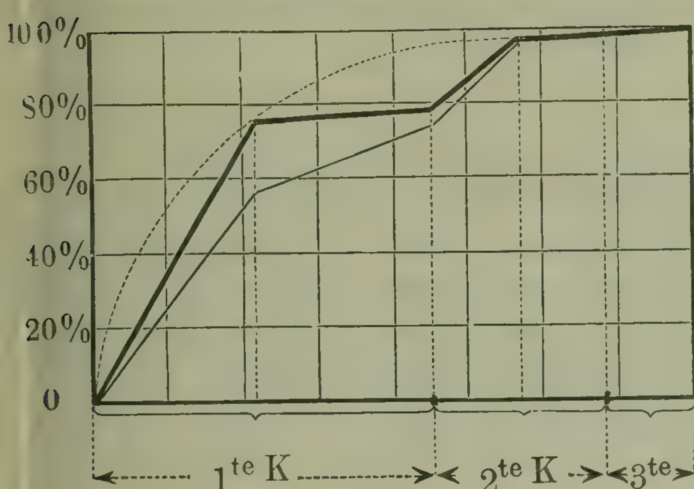
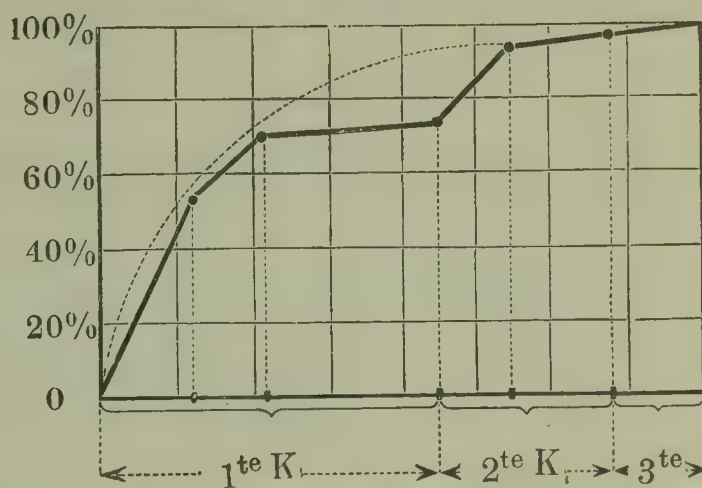


Fig. 306.



eine punktierte (wirkliche) Kurve angegeben, welche den Fortschritt der Oxydation gemäß Hurters Theorie (s. u.) anzeigt, und welche weit besser mit dem normalen Gange übereinstimmt. Diese Übereinstimmung zeigt sich noch besser in Fig. 306, welche die Beobachtungen an einem anderen, dazwischen liegenden Orte der Kammern versinnlicht.

Diese Versuche haben zum ersten Male eine später durch alle ähnlichen Beobachtungen bestätigte Tatsache aufgedeckt, deren ganze Bedeutung im 9. Kapitel klar werden wird, nämlich die, daß die Umwandlung der SO_2 zu H_2SO_4 bis zur Mitte der ersten Kammer sehr schnell vor sich geht, dann sehr stark nachläßt, aber beim Übertritt der Gase in die nächste Kammer eine plötzliche Belebung erfährt. Damals erklärten wir diese Tatsache nur durch eine bessere Mischung der Gase, aber wir werden sehen, daß diese Erklärung durch andere und vielleicht noch wichtigere Betrachtungen ergänzt werden sollte.

Die von uns zu Ütikon gemachte Beobachtung, daß die Reaktionen, nachdem sie in dem hinteren Teile der ersten Kammer nachgelassen haben, plötzlich wieder aufleben, sobald die Gase in die nächste Kammer eintreten, ist durch spätere Beobachtungen von Naef in Widnes (Chem. Ind. 1885, S. 285), von

Schertel in Freiberg (ebend. 1889, S. 80), von Sorel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 270) und von Retter (ebend. 1891, S. 4) bestätigt worden und muß nunmehr als eine feststehende Tatsache angesehen werden, woraus Folgerungen für die Theorie des Bleikammerprozesses im 9. Kapitel gezogen werden sollen. Hervorzuheben ist namentlich auch die ausführliche Versuchsreihe, welche von Schertel und Hübner in der Muldener und Halsbrücker Hütte durchgeführt worden ist (Sächs. Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen 1890, S. 138 ff.). Obwohl die Ergebnisse bei den, mit sehr armen und wechselnd zusammengesetzten Gasen, ohne Gloverturm, arbeitenden Kammern keineswegs in allen Beziehungen als normal angesehen werden können, so erweisen sie doch ganz unzweideutig das Erlahmen der Reaktionen in der hinteren Kammerhälfte und ihre sprungweise Belebung beim Eintritt in eine neue Kammer.

Eine weitere Versuchsreihe erstreckte sich auf die Frage, bis zu welchem Grade die Gase in ihrem Fortschreiten durch die Kammern sich mischen. Zu diesem Zwecke wurden die Gase gleichzeitig an drei Orten, welche in derselben Vertikallinie in der Längswand der ersten Kammer lagen, abgesaugt und analysiert mit folgenden Ergebnissen (a = oben, b = mitten, c = unten).

	1			2			3			4			5	
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b
O . .	9,63	10,37	8,45	5,15	5,62	5,18	6,68	6,07	6,04	5,98	—	5,42	6,37	6,27
N . .	89,90	88,89	90,64	92,05	92,26	92,47	91,28	91,84	91,90	92,64	—	93,27	91,77	91,70
SO_2 .	0,47	0,73	0,91	2,28	1,99	2,18	1,86	1,94	1,88	1,20	—	1,20	1,86	2,03
NO .	—	—	—	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	—	0,06	—	—
N_2O_3	—	—	—	0,10	0,09	0,11	0,12	0,09	0,12	0,12	—	0,14	—	—

Die hier gefundenen Unterschiede zwischen a, b und c erscheinen doch nur unbedeutend.

Für die folgenden Versuche wurden drei Bleiröhren durch die Kammerdecke in der Mittellinie durchgeführt, auf demselben Querschnitt, wo die drei Punkte *a*, *b* und *c* an der Seitenwand angebracht waren; die drei inneren Röhren reichten bis zu denselben Höhen wie die Punkte *a*, *b* und *c* herab. An allen sechs Punkten wurden gleichzeitig Gasanalysen gemacht, mit folgenden Ergebnissen:

		a oben		b mitten		c unten	
		innen	außen	innen	außen	innen	außen
Versuch A.:	O	5,34	7,12	7,76	7,36	6,93	7,39
	N	90,43	91,07	89,98	90,78	90,71	90,85
	SO_2	2,03	1,66	2,08	1,67	2,18	1,58
	NO	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10	0,10
	N_2O_3	0,12	0,08	0,11	0,09	0,07	0,08
Versuch B.:	SO_2	2,20	1,96	2,03	1,82	2,07	1,93

Auch hier sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase weit geringer, als man früher annahm. Im besonderen zeigte sich, entgegen den früheren Theorieen, das Schwefeldioxyd oben, mitten und unten fast gleichmäßig verteilt. Jedoch muß bemerkt werden, daß ausnahmslos erheblich weniger SO_2 in der Nähe der Kammerwand, als im Zentrum der Kammer gefunden wurde. Hierauf wurde von uns schon damals (a. a. O. S. 17) aufmerksam gemacht; wir führten ausdrücklich an, daß die Reaktion zwischen SO_2 und O in der Nähe der Kammerwandungen entschieden stärker als im Zentrum vor sich geht. Eine volle Erklärung dieser Tatsache wurde erst einige Jahre später durch Sorels Theorie gegeben.

Eine letzte Beobachtungsreihe an drei übereinander liegenden Stellen im ersten Viertel der Kammer zeigte:

	Versuch A.			Versuch B.		
	oben	mitten	unten	oben	mitten	unten
O	6,59	6,26	6,79	5,89	6,07	5,81
N	90,34	90,13	90,14	90,70	90,31	90,86
SO_2	3,07	3,61	3,07	3,41	3,62	3,33

Die Eintrittsgase hatten 6,6 Proz. SO_2 enthalten, so daß an dieser Stelle, 9 m von der Vorderwand der Kammer entfernt, schon 50 Proz. der SO_2 verschwunden waren.

Alle diese Versuche (mit denen die auf S. 626 ff. beschriebenen Temperaturbeobachtungen zusammenstimmen) beweisen, daß die Gase innerhalb der Kammer sich sehr schnell mischen, welches auch die Ursache hiervon sei, daß aber diese Mischung keine vollkommene ist; es findet sich immer mehr Schwefeldioxyd in dem zentralen Teil der Kammer als an der Außenseite, oder oben und unten. Retter (a. a. O.) bestätigt dies.

Es muß besonders betont werden, daß die Unterschiede zwischen den Analysen der verschiedenen Gasproben weit größer sind, als sich durch die Ungenauigkeit der Methoden oder durch Analysenfehler erklären läßt. Sie beweisen entschieden, daß an verschiedenen Stellen desselben Querschnittes mehr SO_2, an gewissen mehr O, an gewissen mehr Salpeter und, wie man ohne den allermindesten Zweifel hinzufügen kann, an gewissen Stellen mehr Feuchtigkeit als an anderen Stellen desselben Querschnittes vorhanden ist. Wer immer die Schwierigkeit der vollständigen Mischung zweier Gasströme bei Versuchen in kleinem Maßstabe kennen gelernt hat, wird dies für selbstverständlich ansehen. Diejenigen daher, welche (wie früher Schertel und Sorel) behaupten, daß die Analysen von Naef und mir eine vollkommen gleichförmige Zusammensetzung der Gase in demselben Querschnitt der Kammer erweisen, und welche daraus die Nutzlosigkeit einer innigeren Mischung schließen, sind ganz und gar im Unrecht, da jene Behauptung eben irrig ist; Schertels neuere Beobachtungen (Sächs. Jahresber. 1890, S. 144) erweisen gerade auch die keines-

wegs vollkommene Mischung der Gase durch den ganzen Querschnitt der Kammer hindurch.

Die Beobachtungen von Naef und mir, sowie die späteren von Retter haben alle die verschiedenen Theorieen widerlegt, nach denen der Schwefelsäurebildungsprozeß entweder hauptsächlich in der Nähe des Kammerbodens (H. A. Smith) oder unmittelbar unter der Decke (Mactear) stattfinde. Sie sind aber vollkommen vereinbar mit Sorels Ansicht (s. u.), welche eine stärkere Säurebildung in der Nähe der Kammerwandungen voraussetzt, und mit derjenigen von Abraham (Dingl. polyt. Journ. 1882, **245**, 216) über die Art des Weges, den die Gase in den Kammern zurücklegen. Nach Widerlegung der von Schwarzenberg geäußerten Meinung, nach der die Pyritofengase sofort an die Kammerdecke steigen und dann allmählich in fast horizontalen Schichten niedersinken sollen, gibt Abraham seine eigene Ansicht wie folgt. Das Röstgas begegnet beim Eintritt in die erste Kammer einer Gasmischung, deren Temperatur und Zusammensetzung sich nur wenig von seiner eigenen unterscheidet, und breitet sich daher über den ganzen Vorderteil der Kammer von oben nach unten aus, worauf es durch den Zug in der Kammer langsam über deren ganzen Querschnitt fortgeführt wird. Auch die Bildung der Schwefelsäure findet regelmäßig und gleichmäßig an allen Punkten eines bestimmten Querschnittes (im rechten Winkel zur Längsachse der Kammer) statt, erst langsam, dann schneller. [Dies ist doch wohl nicht richtig.] Die durch die Reaktion entwickelte Wärme erhöht die Temperatur im Inneren, während diese Wärme an den Seitenwänden und der Decke durch Ausstrahlung entzogen wird. Dies verursacht einen Unterschied in der Temperatur und der Dichte der Gase, welcher notwendigerweise zu deren Aufsteigen im Zentrum des Längsschnittes, und ihrem Herabsinken an den Kammerwänden führen muß. Da die Ursache dieser Temperaturdifferenz eine konstant wirkende ist, so geht die eben beschriebene Bewegung durch die ganze Länge der Kammer hindurch und wird nur an den Endwänden modifiziert, sowohl durch deren abkühlende Wirkung, als durch die durch die Verbindungsröhren hervorgebrachte Konzentration des Gasstromes. Daher schreiten die Gase in senkrechten Schichten im rechten Winkel zu der Längsachse der Kammer von vorn nach hinten fort; aber jedes einzelne Gasmolekül beschreibt eine Spirallinie, deren Achse mit der Längsachse der Kammer parallel ist.

[Dies ist natürlich nur ein allgemeiner Ausdruck für den Weg der Gase in der Kammer, welcher durch besondere Umstände örtlich abgeändert wird; aber es erklärt die annähernde Gleichförmigkeit der Zusammensetzung der Gase und der Temperaturen, wie sie von Naef und mir, von Retter und selbst von Mactear beobachtet worden ist; Abrahams Vorstellung kann also als eine Annäherung an die Wahrheit angesehen werden.]

Kohlensäure in Kammergasen.

Es wird gewöhnlich von Praktikern angenommen, daß die Kohlensäure einen sehr schädlichen Einfluß in den Bleikammern ausübt, und namentlich aus diesem Grunde hält man den aus den Steinkohlen ausgelesenen Kies für ein sehr schlechtes Material zur Schwefelsäuredarstellung (S. 36, 283). Wenn dem so ist, so versteht man um so leichter, warum die Vorschläge zur Füllung der Bleikammern mit Koks erfolglos gewesen sind (S. 649). Was der Grund davon sein soll, ist noch nicht klar. Manche Praktiker nehmen an, daß die Kohlensäure Schichten bildet, welche die innige Berührung der Gase miteinander und mit der Bodensäure hindern; aber es sind mir keine direkten Beobachtungen über diesen Punkt bekannt, außer in einem Falle, wo mit einer an kohlensauren Salzen reichen Blende gearbeitet wurde und wo man durch viele Gasanalysen fand, daß sich die Kohlensäure in den Ecken und anderen „toten" Plätzen anhäufte, während der Hauptstrom des Gases viel weniger Kohlensäure enthielt. Dieser Gegenstand sollte näher untersucht werden, da doch anderwärts keine Schwierigkeiten aus dieser Quelle bemerkt werden. So ist mir eine böhmische Fabrik bekannt, in der ein 10 Proz. Bitumen enthaltendes Material gebrannt wird. Auch die Gasreinigungsmasse bringt zuweilen durch die ihr anhängenden teerigen Substanzen viel Kohlensäure in das Kammergas. In einem mir bekannten Falle enthält das Röstgas aus Gasschwefel etwa 5 Proz. SO_2 und 4 bis 5 Proz. CO_2, das Kammeraustrittsgas 7 bis 8 Proz. O; das Ausbringen an Schwefelsäure ist normal, der Salpetersäureverbrauch allerdings hoch; aber letzteres kommt sicher zum Teil, möglicherweise ganz auf die Rechnung von unzureichendem Gay-Lussacraum. Auch ist nicht zu übersehen, daß eine ziemliche Anzahl von (sämtlich kleinen) Schwefelsäurefabriken in England ganz oder vorzugsweise den Kohlenschwefelkies (coal-brasses) brennt, allerdings vermutlich mit schlechtem Ausbringen.

Zeitdauer des Durchganges der Gase durch die Kammern.

Man hat Berechnungen angestellt über die Zeit, welche die Gase in den Kammern verbleiben, ehe die Fabrikation der Schwefelsäure beendigt ist. Dieser Gegenstand ist in der 1. Aufl. dieses Buches, **1**, 425 ff. ausführlich behandelt; hier sei nur angeführt, daß nach Berechnungen von Schwarzenberg die Gase in $5^3/_4$ Stunden durch die Kammern gehen, während Bode auf $3^3/_4$ Stunden kommt, und ich selbst (bei Annahme eines Kammerraumes von 1,2 cbm pro 1 kg Schwefel und Eintrittsgasen von 8 Proz. SO_2) auf $2^3/_4$ Stunden komme. Es ist dort auch berechnet, daß bei einem Verbrauche von 4 Tln. Natronsalpeter auf 100 Tle. verbrannten Schwefel das Salpetergas 130 mal seine Sauerstoff übertragende Wirkung ausübt, ehe es in einer oder der anderen Form verloren geht. Sorel berechnet, daß bei einem mit „Intensivbetrieb" arbeitenden Systeme, mit nur 0,7 cbm Kammerraum auf 1 kg Schwefel (im Winter), die Gase schon in 1 Stunde 34 Minuten durch die Kammer hindurchgehen.

Untersuchung der Austrittsgase des Kammersystems.

Abgesehen von der schließlichen Kontrolle des Prozesses durch häufige Ermittelung des Ausbringens an Säure und des Verbrauches von Salpeter, wovon wir später reden werden, ist es sehr wünschenswert und wird es in der Tat in England durch das Gesetz vorgeschrieben, eine Kontrolle über die in die Atmosphäre entweichende Menge von Säuren auszuüben. Soweit es sich um Gasverluste durch Ausblasen der Kiesöfen, beim Einsetzen von Salpeter, durch Lecke in den Kammern u. s. w. (in England als „low-level escapes“ zusammengefaßt) handelt, kann man diese nicht direkt abschätzen; gerade diese Gasverluste werden am ehesten bemerkt, und obwohl sie den in der unmittelbaren Nachbarschaft befindlichen sehr lästig werden können, so machen sie doch kaum je einen erheblichen Prozentsatz auf den verbrannten Schwefel aus. Anders verhält es sich mit den am Ende des ganzen Systems in die Atmosphäre entweichenden Gasen, ob sie nun durch ein einfaches Rohr oder durch einen Gay-Lussacturm oder durch den Kamin abziehen. Diese Austrittsgase können einen beträchtlichen Fabrikationsverlust und zugleich eine wirkliche Belästigung für einen ziemlich großen Umkreis um die Fabrik veranlassen, obwohl letzteres meist nur zeitweise und bei ungünstigem Wetter stattfindet. Vor der Einführung der Salpeterwiedergewinnung müssen diese Verluste sowohl an den Säuren des Schwefels als an solchen des Stickstoffes viel größer als jetzt gewesen sein, da die ganze Arbeitsweise unvermeidlich dahin führen mußte; aber dies läßt sich nicht ganz sicher feststellen, da früher keine Beobachtungen über den Säuregehalt der Austrittsgase angestellt wurden und gegenwärtig alle ordentlich geleiteten Fabriken den Salpeter wiedergewinnen. In diesem Falle sind die Verluste nicht so groß, aber es bestehen trotzdem solche, und zwar in größerem Maße, als man früher vermutete. Unter den ersten, welche die Aufmerksamkeit darauf lenkten, daß es notwendig sei, die Austrittsgase regelmäßig auf ihren Säuregehalt zu prüfen, waren Mactear (Chem. News **36**, 49) und G. E. Davis (ebend. **41**, 188).

Eine solche Kontrolle ist in England seit 1881 unvermeidlich, da das Gesetz vorschreibt, daß die Menge der aus einem „Alkaliwerk“ entweichenden Säuren des Schwefels ein Maximum von 4 Grains pro Kubikfuß (= 9,2 g pro Kubikmeter), berechnet als SO_3, nicht übersteigen darf. Über Stickstoffsäuren oder Stickoxyd sind keine Vorschriften gemacht, vermutlich weil die davon aus einem „Alkaliwerk“ entweichenden Mengen nie so groß sind, um einen öffentlichen Übelstand auszumachen; aber für den Fabrikanten selbst ist es um so wichtiger, zu wissen, wie viel Salpeter er in dieser Form verliert, und es verursacht auch nicht viel mehr Mühe, dies gleichfalls zu ermitteln.

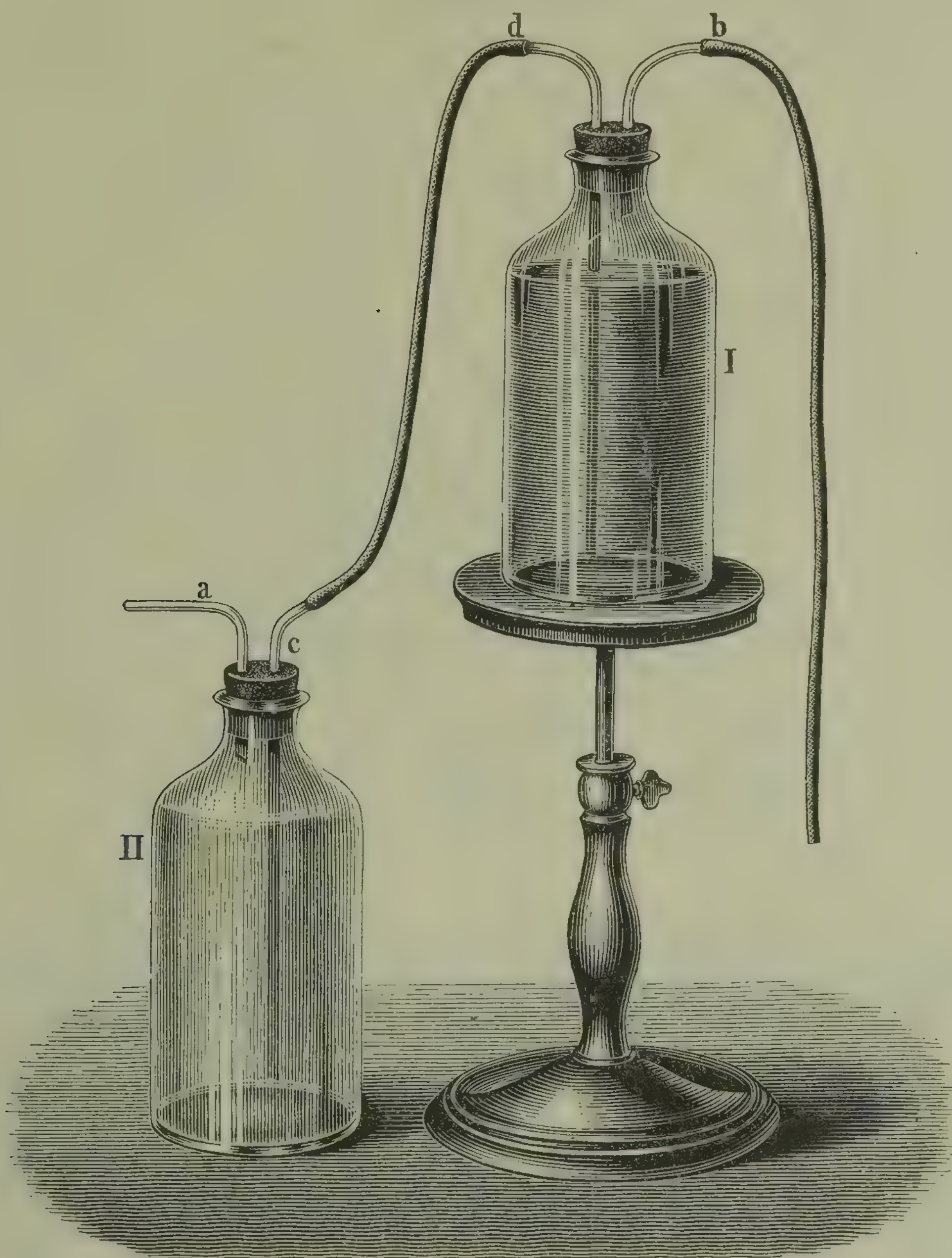
In Deutschland ist durch eine Verordnung vom 1. Juli 1898 die Maximalmenge von Säuren im Austrittsgase in den Schwefelkies brennenden Werken auf 5 g, den Blende brennenden Werken auf 8 g (berechnet als SO_3) festgesetzt worden. Dies umfaßt die Säuren von S und N.

Die Berichte der englischen Regierungsinspektoren zeigen, daß der wirkliche Säureverlust durch die Austrittsgase aus Schwefelsäurefabriken weit unter dem

vom Gesetze gestatteten Maximalbetrage ist, nämlich im Durchschnitt aller Werke 1887 1,50, 1888 1,49, 1889 1,37, 1890 1,28, 1891 1,32, 1900 1,198, 1901 1,136 Grains pro Kubikfuß. Wo keine Gase aus anderen Prozessen zu Gebote stehen, um die Austrittsgase bis auf jenes Minimum herabzubringen, ist es nach Bericht Nr. 38, S. 76 zulässig, dies durch Vermischung mit atmosphärischer Luft zu tun (vergl. S. 320).

Zur Kontrolle der Säureverluste kann man zwei Methoden anwenden, nämlich entweder die Anstellung mehrerer Einzelversuche während des Tages,

Fig. 307.



oder aber die kontinuierliche Absaugung von Gas durch eine Reihe von Absorptionsapparaten, und Messung des durchgegangenen Gasvolums. Daß das erstere System nicht zuverlässig genug ist, liegt auf der Hand; auf die Nachtarbeit ist es überhaupt kaum anwendbar. Daher ist in den meisten Fabriken mit Recht das kontinuierliche System eingeführt worden, wozu in England häufig der von Mactear vorgeschlagene, sehr vollständige Apparat (beschrieben a. a. O.) benutzt wird. Er besteht aus einer Wasserluftpumpe zum Ansaugen der Gase, einer Anzahl von Absorptionsröhren und einer Gasuhr zur Messung des rückständigen Gases. Das Ganze mit Hähnen und Verbindungsröhren ist in einem ver-

schlossenen Schrank untergebracht, so daß kein Unberufener etwas daran ändern kann. Die Gasuhr hat einen Index, welcher so gestellt ist, daß man durch eine Beobachtung von einer Minute die Geschwindigkeit der Absaugung pro Stunde ablesen und diese danach leicht regulieren kann. Mactear schlug damals Ätznatron und Ammoniak zur Absorption vor, welche nachher mittels Chamäleon auf SO_2 titriert werden sollten; aber dies muß ganz falsche Resultate liefern, die weit unter der Wirklichkeit stehen, da Natriumsulfit durch den fortwährend durchstreichenden Sauerstoff rasch oxydiert wird.

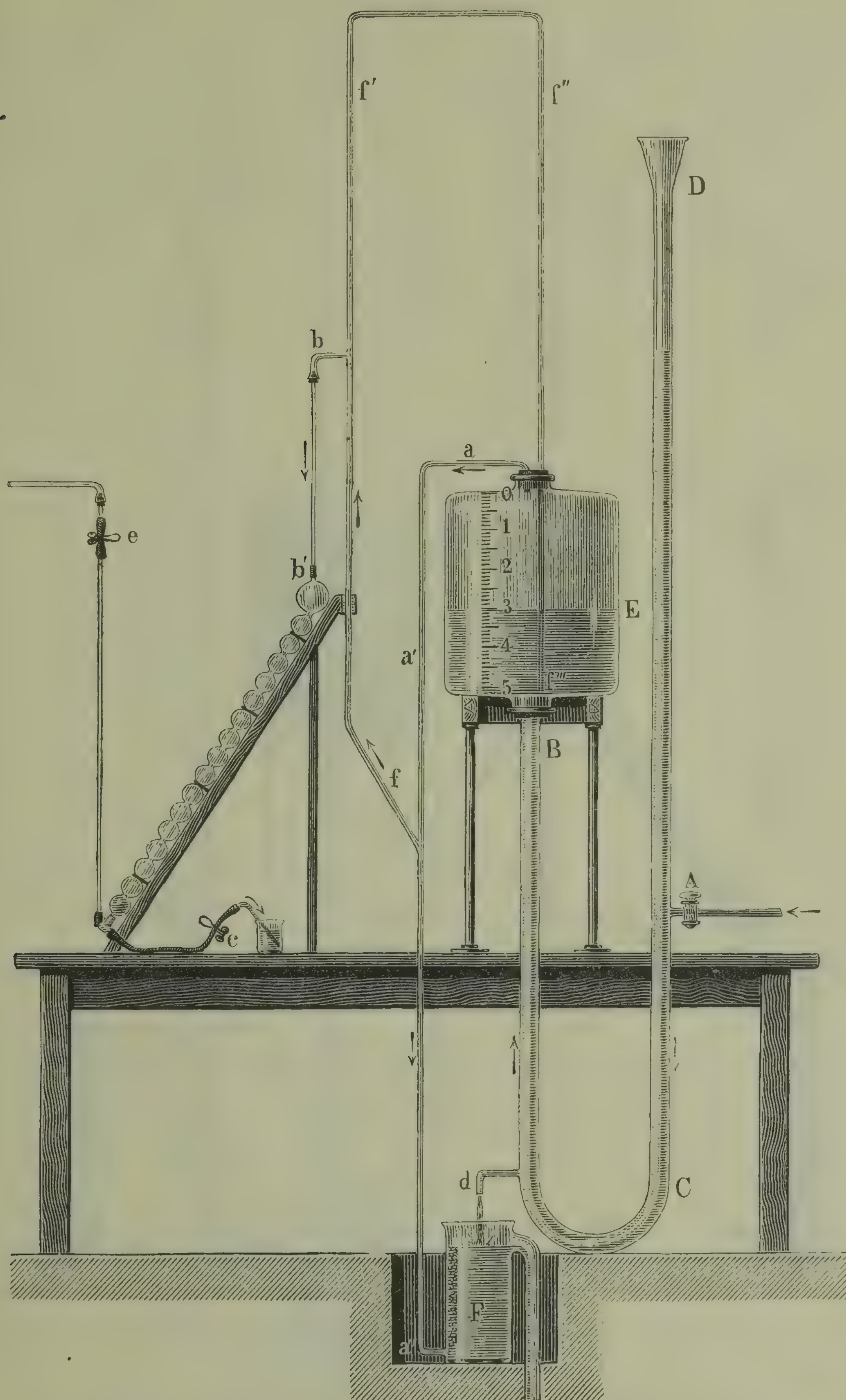
Mactears Apparat ist sehr gut, aber sehr kostspielig; auch kommt ein so empfindlicher Apparat, wie es eine Gasuhr ist, in solcher Nähe von Säuredämpfen gar leicht in Unordnung. Daher hat man meist billigere und einfachere Formen von Absorptionsapparaten angenommen. Einer der einfachsten ist in Fig. 307 gezeigt. Er besteht aus zwei Glasflaschen, I und II, die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen sind, durch den ein Knierohr (*a*, *b*) geht, welches gerade unter dem Stopfen endigt, und ein anderes (*c*, *d*), welches bis zum Boden reicht. Die Röhren *c* und *d* sind durch einen Gummischlauch miteinander verbunden; ein anderer Schlauch verbindet entweder *a* oder *b* mit den Absorptionsapparaten. Eine der Flaschen, z. B. I, wird so aufgestellt, daß ihr Boden noch höher als die Spitze von II kommt. Wenn man nun *b* mit dem Absorptionsapparat verbindet und einen Augenblick an *a* saugt, so fängt der durch *c*, *d* und den Kautschukschlauch gebildete Heber an zu laufen, wobei Gas durch *b* angesaugt wird. Wenn das Wasser aus I abgelaufen ist, nimmt man den Schlauch von *b* ab, kehrt die Stellung der Flaschen um, so daß jetzt II höher steht, und verbindet *a* mit dem Schlauche, ohne die Verbindung zwischen *c* und *d* anzurühren. Gewöhnlich fängt der Heber von selbst wieder zu laufen an; sonst setzt man ihn durch Saugen bei *b* in Tätigkeit. Die Menge des aus den Flaschen jedesmal auslaufenden Wassers wird ein für allemal bestimmt.

Der soeben beschriebene Apparat hat den Nachteil, daß Aufsicht nötig ist, um die Flaschen jedesmal umzustellen, was für eine kontinuierliche Probe unbequem ist. Wenn man diese ohne Gasuhr ausführen will, so empfiehlt es sich, ein großes Gefäß von etwa 100 Liter Inhalt anzuwenden, welches 24 Stunden lang ohne Aufsicht funktionieren kann. Man kann es aus Glas, Ton oder mit Blei gefüttertem Holz machen; am besten ist es cylindrisch, mit einem Wasserstandsrohr versehen und zur Regulierung des Ausflusses nach dem Prinzip einer Mariotteschen Flasche eingerichtet, wie sie S. 451 beschrieben ist. Die von Younger im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 347 beschriebene Form bietet keine besonderen Vorteile dar.

Ein sehr guter Apparat ist von W. Strype in Trans. New Chem. Soc. 1880, 4, 357 beschrieben worden. Wir beschreiben ihn ausführlich mit zwei Zeichnungen, Fig. 308 und 309 (a. f. S.), welche ihn in verschiedenen Stellungen zeigen; aber selbstverständlich lassen sich viele Einzelheiten ohne Schaden für das Prinzip abändern. Fig. 308 zeigt ihn, wenn man ihn mit Wasser beschickt und die alte Lösung entfernt; Fig. 309 während der Arbeit selbst. Das Meßgefäß *E* hält ungefähr 130 Liter. Es wird durch den Hahn *A* und

das Rohr CB mit Wasser beschickt; dieses Rohr ist auf der anderen Seite bis D in die Höhe geführt, um den dadurch gegebenen Maximaldruck beim Füllen nie zu überschreiten. Das nach jeder Operation in E zurückbleibende Gas

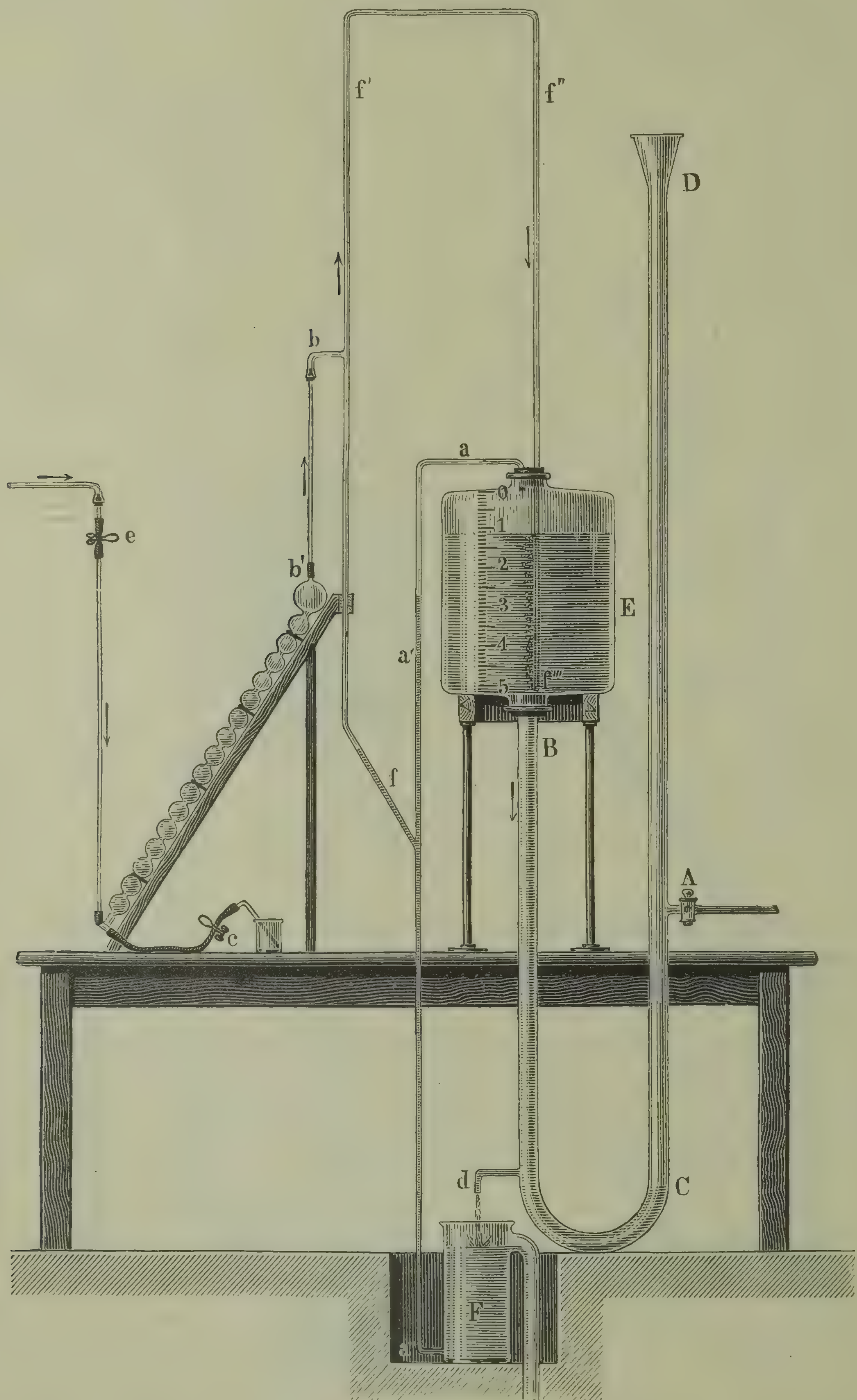
Fig. 308.



entweicht beim Wiederfüllen durch $a\,a'\,a''$ in das niedriger stehende Gefäß F unter einem Drucke von etwa 30 cm Wasser, und da das Rohr $a\,a'$ mittels $f\,b\,b'$ mit dem Kugelrohr kommuniziert, so wird beim Öffnen des Quetschhahns c durch den Druck der ausgetriebenen Luft die alte Absorptionslösung ausgetrieben,

wie es Fig. 308 zeigt. Wenn *E* voll und die Kugelröhre leer ist, wird der Hahn *A* geschlossen. Das überschüssige Wasser tropft nun aus *d* ab, wodurch alle Verbindungen entleert werden und der in Fig. 309 gezeigte Zustand her-

Fig. 309.



gestellt wird. Sobald man die Quetschhähne *c* und *e* (welcher letztere mit den Kammern kommuniziert) schließt, hört das Ausfließen auf und stellt sich im Apparate ein Gleichgewicht ein, entsprechend der geringen Luftverdünnung, welche durch die Wassersäule von *E* bis zu dem offenen Röhrchen *d* bedingt

wird. Jetzt öffnet man den Hahn c, nachdem man den Schlauch in ein die Absorptionslösung enthaltendes Becherglas getaucht hat, worauf die Lösung durch die Luftverdünnung in das Kugelrohr eingesaugt wird. Dann schließt man den Hahn c und öffnet e so weit als nötig, um Gas aus den Kammern anzusaugen, welches durch das Kugelrohr und die Röhren $b' b f' f'' f'''$ in das Meßgefäß E geht. Da f''' bis auf dessen Boden reicht, so wird der Ausfluß nach dem Mariotteschen Prinzip ein gleichförmiger sein. Das Rohr $a a' a''$ muß hydraulisch abgeschlossen sein, damit der Ausfluß gleichförmig bleibt; dies wird folgendermaßen bewirkt. Wenn man das Wasser bei A anstellt, um E zu füllen, so läuft das Wasser aus $a a'$ aus, und wenn es bis zu dem schiefen Rohre f gekommen ist, kommt Luft in dieses und die kleine Menge Wasser in f läuft ebenfalls ab. Ohne diese Einrichtung würde jedesmal beim Füllen des Apparates etwas Wasser in die Kugelröhre getrieben werden.

Die Verhältnisse und Stellungen der einzelnen Teile sind im richtigen Maßstabe gezeichnet, und sollten genau so angewendet werden. Der Absorptionsapparat besteht aus 30 Kugeln von 28 mm Durchmesser, zusammengesetzt aus drei mit Kautschukröhren verbundenen Sätzen von je 10 Kugeln; die Beschickung von 300 ccm nimmt 22 der Kugeln ein, und läßt in jeder etwas freien Raum. Oben ist noch eine große Kugel von 10 cm Durchmesser, um die im Falle zu schnellen Anstellens heraufspritzende Lösung aufzufangen. Zur Absorption verwendet man 100 ccm Normalnatronlösung, verdünnt auf 300 ccm, und mit Lackmus oder Methylorange u. s. w. gefärbt. Das Ablaufrohr d ist immer offen; es ist nur eng, aber doch weit genug, um das aus E ablaufende Wasser abzuführen und somit eine konstante Luftverdünnung zu erhalten.

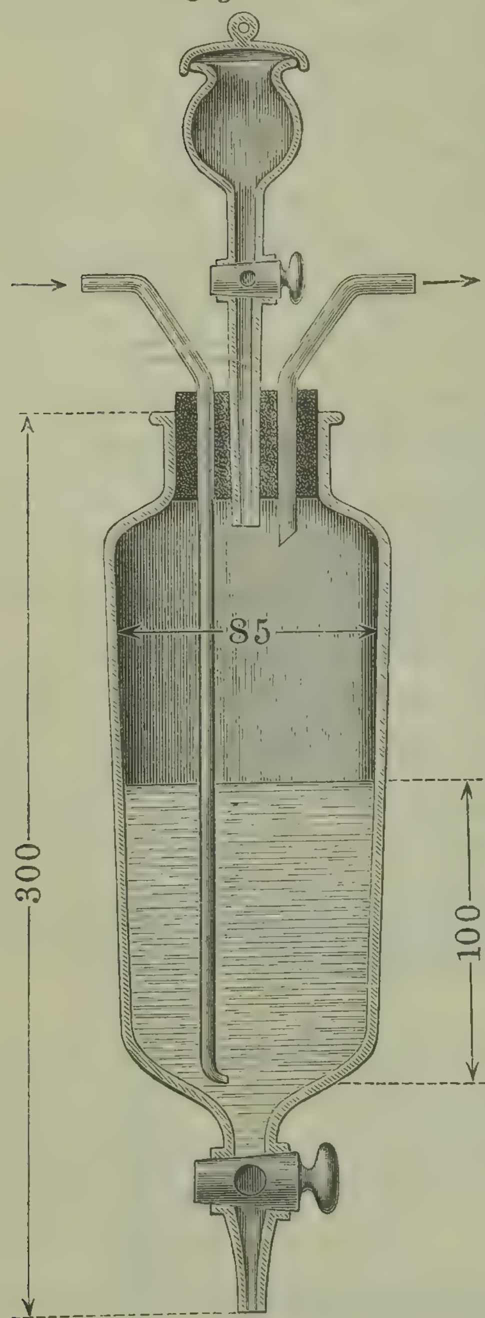
Der Apparat wird am besten ganz aus Glas mit Kautschukverbindungen gemacht; doch kann man das Meßgefäß E auch aus Eisen oder Blei mit Wasserstandsrohr und Bleiröhren zur Verbindung machen. Man überzeugt sich, ob alles dicht schließt, indem man nach Füllung des Apparates die Hähne c und e schließt, wo dann aus d nichts auslaufen soll. Beim Füllen läuft das Wasser aus d frei aus, aber da dieses Rohr nur eng ist, so stört es die Füllung von E so gut wie gar nicht.

Welches System des Aussaugens der Gase man auch befolgen möge, so muß man sie doch durch gewisse Lösungen durchstreichen lassen, um die Gase so vollständig wie möglich zu absorbieren. Die verschiedenen Säuren des Schwefels werden zusammen bestimmt, ebenso diejenigen des Stickstoffs, ohne auf den Oxydationsgrad zn achten. Folgende Vorschriften geben im ganzen die von dem Englischen Sodafabrikantenverein 1878 veröffentlichten (im wesentlichen von Hurter ausgearbeiteten) wieder.

Man nimmt eine über 24 Stunden laufende kontinuierliche Probe der aus dem Austrittsrohr der Gay-Lussactürme entweichenden Gase ab, indem man jede Stunde wenigstens einen Kubikfuß (27 Liter) mittels irgend eines konstant wirkenden Aspirators absaugt und das Volum des Gases $= V$ mittels Eichung des Aspirators oder einer Gasuhr bestimmt. Das Volum V wird auf 0° C. und 760 mm durch die bekannten (vom Verfasser berechneten, von Friedr. Vieweg u. Sohn zum Gebrauch als Wandtafel herausgegebenen)

Tabellen reduziert und wird jetzt V' genannt. (Das englische Gesetz schreibt 60° F. und 30 Zoll Barometerstand vor, doch ist der dadurch bedingte Unterschied geringer, als die sonstigen Fehlerquellen und kann vernachlässigt werden.) Um Vergleichungen zu gestatten, wird in den Angaben auch der Kammerraum für die verbrannte und in die Kammern gehende Menge Schwefel vermerkt, wobei man nicht die Türme, wohl aber die Kanäle (tunnels) mitzählt; auch wird der Abstand des Probierloches von dem Punkte, an welchem die Gase den Gay-Lussacturm verlassen, angegeben. Der Absorptionsapparat besteht aus vier Flaschen (Fig. 310, nach Jurisch, Schwefelsäurefabrikation, S. 224) oder Röhren, welche jede nicht unter 100 ccm Flüssigkeit bei einer Füllhöhe von 75 mm fassen. Die Öffnung der Einlaßröhren soll nicht über 0,5 mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm Normalnatronlauge (31 g im Liter), die vierte 100 ccm Wasser. Die Natronlauge muß frei von Stickstoffsäuren sein. Die Gase werden probiert 1. auf Gesamtsäure, angegeben in Grains SO_3 pro Kubikfuß (oder Gramm pro Kubikmeter); 2. auf Säuren des Schwefels; 3. auf Säuren des Stickstoffs, beide angegeben in Grains S resp. N pro Kubikfuß (oder in Gramm pro Kubikmeter). Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man vereinigt den Inhalt aller vier Flaschen, wobei man so wenig Waschwasser wie möglich anwendet, und teilt ihn in drei gleiche Teile, wovon einer als Reserve zurückbleibt. Das erste Drittel titriert man mit Normalschwefelsäure (49 g H_2SO_4 im Liter) zur Bestimmung der Gesamtsäure; die Zahl der zur Neutralisierung gebrauchten Kubikzentimeter Säure nennt man x. Das zweite Drittel gießt man langsam in eine warme, stark mit Schwefelsäure angesäuerte Chamäleonlösung; ein kleiner Überschuß der letzteren muß noch vorhanden sein, und muß später reduziert werden, indem man Schwefligsäurelösung bis zu eben sichtbarer Rötung zusetzt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren in Salpetersäure umgewandelt und kein Überschuß von SO_2 ist vorhanden. Die Salpetersäure bestimmt man durch ihre Wirkung auf Ferrosulfat. 25 ccm einer Lösung von 100 g kristallisiertem Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem Liter Wasser werden in einen Kolben gegeben, 20 bis 25 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, das Ganze erkalten gelassen und das vorher mit Chamäleon behandelte Gemisch zugesetzt. Der Kolben wird durch einen mit Glasröhren versehenen Kork verschlossen und

Fig. 310.



ein Strom Kohlensäure durchgeleitet, welche außen unter Wasser entweicht, um den Eintritt von Luft zu verhindern. Zuerst wird auf diesem Wege mittels eines konstant wirkenden Kohlensäureapparates die Luft ausgetrieben; dann werden die Lösungen eingebracht und der Inhalt des Kolbens so lange zum Kochen erhitzt, bis die durch die Bildung von Stickoxyd verursachte dunkle Färbung in Hellgelb übergegangen ist. Dies dauert 1/4 bis 1 Stunde, je nach der vorhandenen Menge von Salpetersäure und dem Überschuß von Schwefelsäure. Das nicht oxydierte Ferrosulfat wird mit einer halbnormalen Chamäleonlösung titriert (d. h. einer solchen, welche 0,004 Sauerstoff pro Kubikzentimeter abgibt); die verbrauchte Zahl Kubikzentimeter nennt man y. Da der Titer der Eisenlösung sich ziemlich schnell ändert, so muß man sie täglich probieren, indem man mit derselben Pipette, welche für die oben beschriebene Operation dient, 25 ccm herausnimmt und die zu ihrer Oxydation nötige Menge Chamäleonlösung bestimmt, welche man z nennt. Die gesuchten Größen findet man durch folgende Gleichungen:

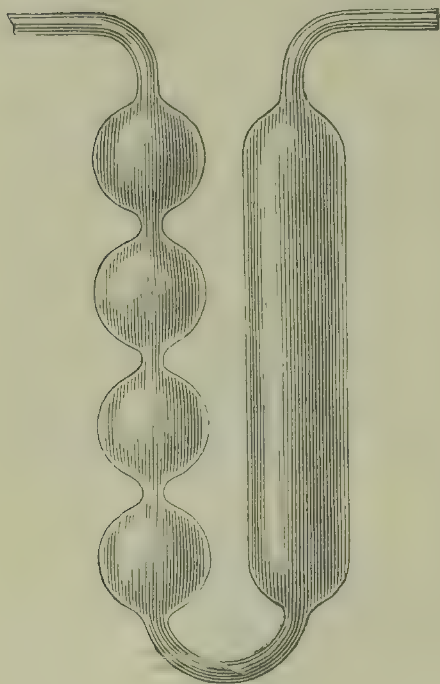
A.	B.
1. Gesamtsäure in Gramm pro Kubikmeter	Dieselbe in Grains pro Kubikfuß
$SO_3 = \frac{0,120\,(100 - x)}{V^1}$	$SO_3 = \frac{1,852\,(100 - x)}{V^1}$
2. Schwefel in Gramm pro Kubikmeter	Derselbe in Grains pro Kubikfuß
$S = \frac{0,008\,(600 - 6\,x - z + y)}{V^1}$	$S = \frac{0,12346\,(600 - 6\,x - z + y)}{V^1}$
3. Stickstoff in Gramm pro Kubikmeter	Derselbe in Grains pro Kubikfuß
$N = \frac{0,007\,(z - y)}{V^1}$	$N = \frac{0,10803\,(z - y)}{V^1}$

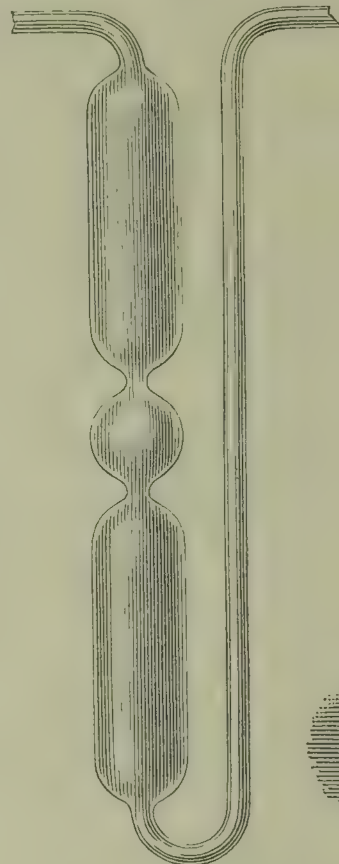
Wenn man die besondere Bestimmung der Stickstoffsäuren beiseite lassen will, welche übrigens von dem englischen Gesetze gar nicht verlangt wird, so kann man die obigen Vorschriften sehr vereinfachen. Man braucht nur den auf S. 357 und 361 gezeigten Apparat zur Untersuchung der Kiesofengase auf Säuren des Schwefels oder einen der unten zu erwähnenden Absorptionsapparate anzuwenden, den man mit 100 ccm Normalnatronlauge füllt, die mit Phenolphtalein gefärbt ist, und welche später zurücktitriert wird. Das Phenolphtalein wirkt ebenso bei SO_2 wie bei SO_4H_2; aber auch bei CO_2, weshalb die Natronlauge so frei wie möglich von kohlensaurem Salz sein muß. Zur Berechnung kann obige Formel Nr. 1 dienen, wenn man sie mit 3 dividiert, also:

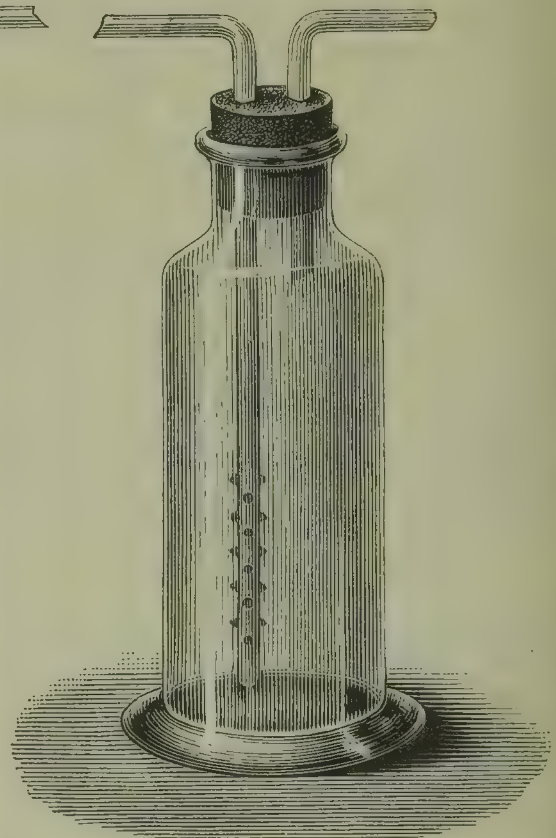
$$SO_3 = \frac{0,040\,(100 - x)}{V^1}.$$

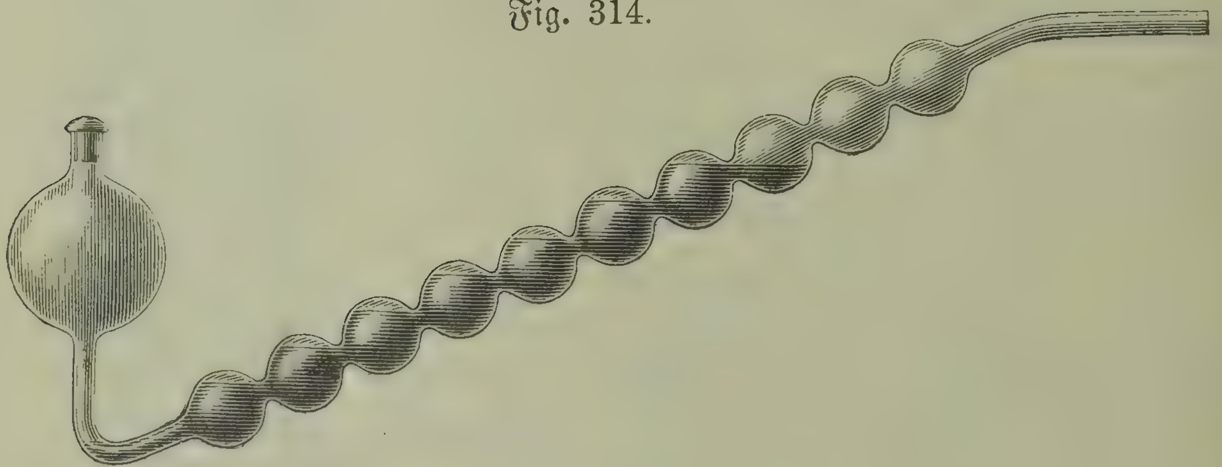
Wenn man nur den Gesamtsäuregehalt der Gase ermitteln will, um den gesetzlichen Vorschriften zu genügen, so kann man einfach ein bestimmtes Gasvolum durch eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd streichen lassen, welche das

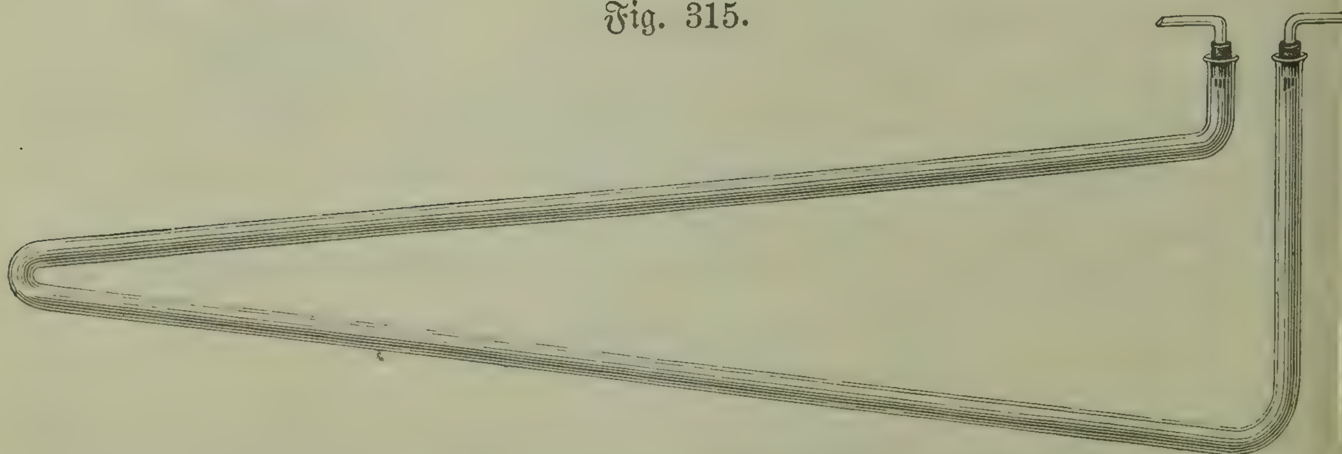
SO_2 zu H_2SO_4 oxydiert, und dann die Gesamtacidität mit Methylorange titrieren und als SO_3 berechnen. Natürlich muß das H_2O_2 neutral oder seine Acidität besonders bestimmt sein.


Fig. 311.


Fig. 312.


Fig. 313.


Fig. 314.

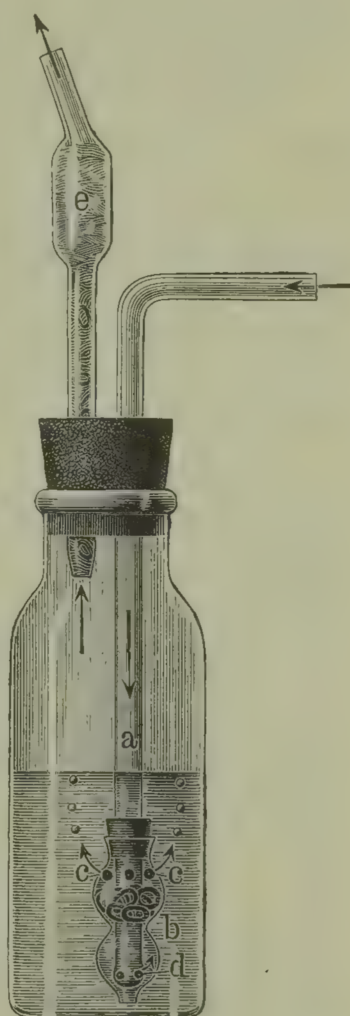

Fig. 315.

Carpenter und Linder (Regierungsinspektoren) finden es am besten, eine Mischung von 1 Vol. 1/2-Normallauge und 10 Vol. Wasserstoffsuperoxyd

anzuwenden, die man mittels Phenolphtalein (kochend) oder Methylorange zurücktitriert. Die eigentlichen Säuren des Stickstoffs werden dabei vollständig mit absorbiert, während das Stickoxyd von H_2O_2 nur sehr langsam angegriffen wird (Journ. Soc. Chem. Ind., Dec. 1902).

Es ist keineswegs gleichgiltig, was für eine Gestalt man den Absorptionsgefäßen gibt. Bei Anwendung von gewöhnlichen Flaschen mit einfachen unter die Flüssigkeit reichenden Glasröhren ist die Absorption oft unvollständig, selbst wenn man mehrere Flaschen der Art hintereinander anwendet, was ziemlich starken Druck verursacht. Wenn man sehr enge Eintrittsröhren anwendet, wie es S. 656 vorgeschrieben ist, so wird die Absorption besser, aber doch nicht vollständig. Die bei organischen Elementaranalysen angewendeten Kalikugeln kann man hier nicht gut brauchen, weil sie sich nicht leicht ohne Verlust entleeren lassen. Dies geht sehr gut bei den Mitscherlichschen Kugelröhren, Fig. 311, an, von denen aber mindestens drei oder vier hintereinander angewendet werden müssen. Die Toddschen Röhren, Fig. 312, unterscheiden sich sehr wenig von den Mitscherlichschen. Die Form Fig. 313, wo das Eintrittsrohr unten geschlossen und mit vielen kleinen Nadelöffnungen versehen ist, dient ebenfalls sehr gut. Weit besser als alle diese Formen sind aber schiefe Kugelröhrensysteme von mindestens 10, besser 15 Kugeln, ähnlich den in Fig. 309 u. 310 dargestellten 30 Kugelröhren, am besten in der Form Fig. 314. Diese haben sich noch besser als die von mir modifizierten Pettenkoferschen Röhren, Fig. 315, oder auch Winklersche Schlangen bewährt und dürfen als die besten Absorptionsapparate hingestellt werden, neben den zum Auswaschen nicht ganz so bequemen, mit Glasperlen gefüllten Röhren. Meist genügt eine einzige dieser Zehn-Kugelröhren.

Fig. 316.



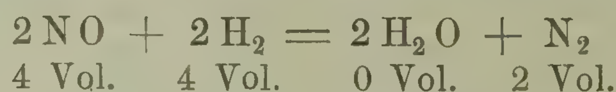
Gewöhnliche Absorptionsflaschen verfehlen ihren Zweck, wenn man es mit Säurenebeln zu tun hat, wie bei den Gasen von Oberfeuerpfannen oder Becher-Konzentrationsapparaten (vergl. 9. Kap.). In solchen Fällen kann man die Flaschen mehr als hundertmal schütteln, ohne daß es gelingt, die Nebel zu entfernen. Sehr gut gelingt dies jedoch mittels der von den englischen Alkaliinspektoren angewendeten und in Fig. 316 gezeigten Absorptionsflasche. Die Gase treten durch das Zentralrohr *a* mittels der kleinen Löcher *d d* oberhalb ihres zugeschmolzenen Endes in die mit kurzen Abschnitten von Kautschukrohr beschickte Kugel *b*. Ehe sie aus den Löchern *c c* austreten, werden sie durch die Kautschukschnitzel in viele kleine Blasen zerteilt, während die Schnitzel, durch die Gase selbst fortwährend in Bewegung gehalten, immer wieder mit neuer Flüssigkeit bespült werden und das Gas gründlich waschen. Die obere Kugel hat einen Durchmesser von 18 mm, die untere 15 mm, die untere Öffnung 6 mm;

dieses Verhältnis ist erheblich zur Hervorbringung der richtigen Wirkung. Das Austrittsrohr e ist mit Glaswolle gefüllt. Für die gewöhnlichen, Stickstoffsäuren enthaltenden Kammeraustrittsgase werden sich diese Flaschen wegen des Kautschuks nicht eignen.

Stickoxyd ist fast immer in den Austrittsgasen enthalten, und bleibt auch nach dem Durchgange durch die beschriebenen Absorptionsapparate noch darin. Man kann es bestimmen, wenn man bei den oben beschriebenen Absorptionsapparaten für Säuren noch eine Kugelröhre von der Form Fig. 314 vor dem Aspirator einschiebt. Diese wird mit 30 ccm Halbnormal-Chamäleon und einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure beschickt. Nach 24 stündigem Durchgehen des Gases leert man den Apparat aus, spült nach, setzt 50 ccm der S. 656 erwähnten Eisenvitriollösung zu, welche $2x$ Chamäleon entspricht, und titriert die entfärbte Lösung mit Chamäleon zurück. (Wenn in dem Absorptionsrohre ein Niederschlag von Mangandioxyd vorhanden ist, spült man das Rohr mit einem Teile der Eisenlösung aus.) Die zuletzt gebrauchte Menge Chamäleon nennt man u. Das Stickoxyd hat nun gebraucht: $(30 + u - 2x)$ Kubikzentimeter Chamäleon, und ist demnach ausgedrückt in Grammen Stickstoff pro Kubikmeter Austrittsgas: $N = \frac{0{,}007\,(30 + u - 2z)}{3\,V^1}$.

Die Austrittsgase können zu Zeiten recht viel Stickoxyd enthalten, ohne daß es auffällt, da sich das NO bei Gegenwart von viel verdünnenden Gasen nur langsam oxydiert. Dies macht auch einige der vorgeschlagenen Absorptionsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd oder ein Gemisch von starker Schwefelsäure und Salpetersäure, unbrauchbar, wie ich schon 1881 (Chem. Ind. 1881, S. 345) und eingehender (mit Marchlewski) im Jahre 1890 nachgewiesen habe. Deshalb blieb ich damals bei dem von mir vorgeschlagenen angesäuerten Chamäleon stehen; aber auch dieses erheischt die bestmöglichen Absorptionsapparate und einen langsamen Gasstrom.

Genauer soll die Methode von Knorre und Arndt sein (Berl. Ber. 1899, S. 2136), wonach man das Gas mit Wasserstoff mengt und sehr langsam durch eine hellrot glühende Platinkapillare hindurchleitet, wobei die Reaktion:



$$\underset{4\text{ Vol.}}{2\,NO} + \underset{4\text{ Vol.}}{2\,H_2} = \underset{0\text{ Vol.}}{2\,H_2O} + \underset{2\text{ Vol.}}{N_2}$$

Es entsteht also eine Kontraktion im Betrage von 3/2 des ursprünglich vorhandenen Stickoxyds.

Die von Lovett (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 210), Davis (Chem. News 41, 188) und Pringle (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 58) beschriebenen Apparate und Methoden besitzen keine Vorzüge vor den beschriebenen.

Das in dem Aspirator zurückbleibende Gas, welches eine von Säuren befreite Durchschnittsprobe der Tagesarbeit vorstellt, wird sehr zweckmäßig zur Bestimmung des Sauerstoffes im Austrittsgase benutzt. Die Methoden dafür sind schon auf S. 361 beschrieben worden, und wir erwähnen hier nur, wie man diese Sauerstoffbestimmung benutzen kann, um die Menge des ver-

brannten Schwefels in Grammen pro Liter der Austrittsgase zu berechnen, woraus sich durch Vergleich mit den in diesen enthaltenen Säuren des Schwefels der Verlust an letzteren ergibt. Man kann dabei folgende Formel anwenden:

$$(20{,}95 - a) \times 0{,}009637 \times \frac{1}{1{,}00367\, t} \times \frac{h}{760} = x,$$

deren Herleitung ich in Dingl. polyt. Journ. **226**, 634 gegeben habe. Es bedeutet darin a den Sauerstoffgehalt des Austrittsgases in Prozenten, t die Temperatur derselben, h den Luftdruck in Millimetern, x die Menge des gesamten verbrannten Schwefels in Grammen pro Liter der Austrittsgase; wenn man die wirklich gefundene Menge damit vergleicht, so ergibt sich die Prozentzahl des Verlustes von selbst. Man wird dabei beachten müssen, daß nur der Kammergang selbst auf die beschriebene Weise kontrolliert wird und eine bedeutende Menge Schwefel in den Abbränden verloren gehen kann.

Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprozesses in der Bleikammer.

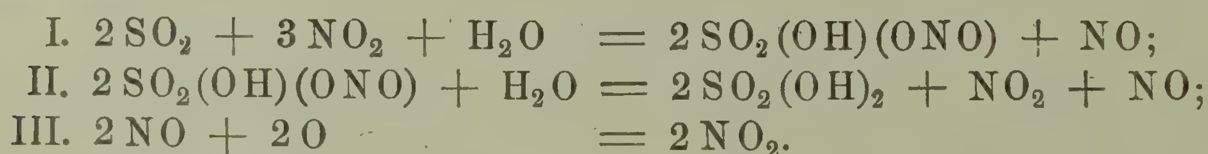
Nachdem an früheren Stellen das Verhalten des Schwefeldioxyds gegenüber den verschiedenen Stickstoffverbindungen bei Gegenwart von Wasser, Schwefelsäure u. s. w. auseinandergesetzt, sowie Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure ausführlich besprochen worden sind, soll jetzt die Erläuterung der Theorien, die man sich über den Bleikammerprozeß gemacht hat, folgen.

Wir müssen von vornherein festhalten, daß bei der Verbrennung des Schwefels, sei es Rohschwefel oder derjenige von Kies, Blende u. s. w., wesentlich nur Schwefeldioxyd, SO_2, gebildet wird; die, namentlich beim Kies, stets zugleich auftretende Bildung von Schwefelsäureanhydrid oder Hydrat kommt als Nebenreaktion hier nicht in Betracht, und entzieht uns nicht der Notwendigkeit, die Oxydation des Schwefeldioxyds in der Bleikammer zu erklären. Daß diese durch den Luft-Sauerstoff direkt viel zu langsam und daher nicht in irgend erheblichem Maße geschehe, steht von vornherein fest. Ebenso fest steht es aber auch, daß der Sauerstoff des in den Prozeß eingeführten Salpeters lange nicht zureicht, um die Oxydation zu erklären, denn das Schwefeldioxyd aus 100 Schwefel braucht noch 50 Sauerstoff, um sich zu Schwefelsäure zu oxydieren, was 88,5 Tln. Salpeter entsprechen würde, selbst wenn dieser bis zu Stickstoff reduziert würde. Bekanntlich braucht man aber unter günstigen Umständen nur $^1/_{30}$ bis $^1/_{25}$ obiger Quantität Salpeter, und dieses muß nun erklärt werden.

Die erste Theorie über diesen Gegenstand ist schon 1806 von Clément und Desormes aufgestellt worden (Annales de chimie **59**, 329) und man muß sagen, daß sie die meisten wichtigen Tatsachen schon durch eine Theorie verknüpften, welche auch mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse nicht veraltet ist, sondern nur der Erweiterung bedurft hat. Sie hatten das Verhalten von Schwefeldioxyd zu einem Gemische von Stickoxyd und atmosphärischer Luft

studiert, und sie bewiesen, daß selbst bei dem damals üblichen rohen Verfahren (ein Gemenge von Schwefel, Salpeter und feuchtem Ton wurde in einem Verbrennungsofen erhitzt und das gasförmige Produkt in die Bleikammer geleitet) an das Schwefeldioxyd bedeutend mehr Sauerstoff übertragen wurde, als der Salpeter enthält. Sie erklärten diese Tatsache schon im wesentlichen, wie dies heute geschieht, nämlich dadurch, daß aus dem durch atmosphärischen Sauerstoff oxydierten Salpetergase und aus Schwefeldioxyd Schwefelsäure entsteht, unter Rückbildung von Salpetergas. Die Salpetersäure ist nur das Werkzeug zur vollkommenen Oxydation des Schwefels, welches bei Verrichtung seiner Funktion nicht selbst zu Grunde geht, denn seine „Basis“, das „Salpetergas“, nimmt Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, um ihn der schwefligen Säure in einem ihr zusagenden Zustande darzubieten, bleibt aber am Ende des Schwefelsäurebildungsprozesses wieder im ursprünglichen Zustande. Die Gegenwart des Wassers sei erforderlich, einmal um die Reaktionstemperatur hinreichend niedrig zu halten, und zweitens, um die entstehende Schwefelsäure zu verdichten. Sie beobachteten bei dem Prozesse auch die Bildung weißer sternförmiger Kristalle, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, unter starker Erhitzung Salpetergas ausgeben, und sie vermuteten schon, daß diese eine wesentliche Rolle in dem Säurebildungsprozesse spielen möchten.

H. Davy zeigte 1812, daß zur Bildung von Schwefelsäure die Gegenwart von Wasser unbedingt nötig ist (Berzelius' Lehrbuch **1**, 471); trocken reagieren die Gase nicht aufeinander; aber eine geringe Menge von Wasser, zu dem Gemische von Schwefeldioxyd und Stickstofftrioxyd gebracht, veranlaßt die Bildung der von Clément und Desormes beobachteten Kristalle. Davy betrachtete demnach diesen Körper als ein für die Schwefelsäurebildung nötiges Zwischenglied; nach unseren heutigen Formeln würden wir dies so ausdrücken:



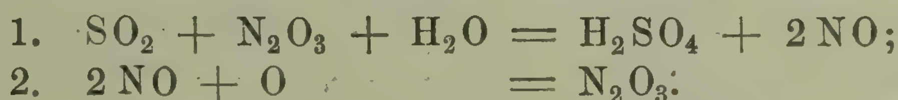
$$\begin{aligned}
\text{I.}\ & 2\,SO_2 + 3\,NO_2 + H_2O && = 2\,SO_2(OH)(ONO) + NO;\\
\text{II.}\ & 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O && = 2\,SO_2(OH)_2 + NO_2 + NO;\\
\text{III.}\ & 2\,NO + 2\,O && = 2\,NO_2.
\end{aligned}$$

Man fängt also mit $3\,NO_2$ an und erhält in der Gleichung II davon ein NO_2, in der Gleichung III die beiden anderen NO_2 wieder zurück, um den Prozeß von neuem zu beginnen.

Diese Ansicht ist von vielen Chemikern, u. a. La Prevostaye (Ann. de chim. et de phys. **73**, 326) angenommen worden; auch Gmelin (in seinem Handbuch, 5. Aufl., **1**, 875) tut dies; es heißt dort: „In allen diesen Fällen mengen sich in der Kammer schwefligsaures Gas, Untersalpetersäuredampf, welcher aus dem Stickoxydgase und dem Sauerstoff der Luft entsteht, und Wasserdampf, welcher hineingeleitet wird. Es entsteht eine kristallinische Verbindung von schwefelsaurem Stickoxyd mit Vitriolöl, welche sich in dicken weißen Nebeln auf den Boden des Bleihauses senkt und sich in dem daselbst befindlichen Wasser unter Entwickelung von Stickoxydgas zu verdünnter Schwefelsäure löst. Das hierbei entwickelte Stickoxydgas bildet mit dem übrigen Sauerstoff der Luft von neuem Untersalpetersäuredampf, welcher eine

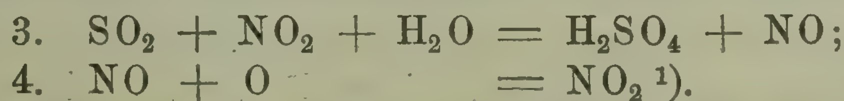
neue Menge schwefligsaures Gas zu der kristallinischen Verbindung verdichtet u. s. f."

Eine anscheinend einfachere Erklärung des Bleikammerprozesses wurde von Berzelius gegeben (Lehrb. der Chemie, übers. von Wöhler, 4. Aufl. 1835, **2**, 12). Er hielt die Bildung von Kammerkristallen nicht für einen notwendigen Zwischenprozeß, sondern nur für einen Ausnahmsfall, welcher an einigen Orten der Kammer, wo es an Dampf mangele, eintreten könne. Der eigentliche Prozeß besteht nach ihm aus der Übertragung von Sauerstoff von der „salpetrigen Säure" auf Schwefeldioxyd (und Wasser), wobei Schwefelsäure und Stickoxyd gebildet werden; aus dem letzteren wird durch Sauerstoff wieder „salpetrige Säure" regeneriert. Wir würden daher nach unserer jetzigen Ausdrucksweise den Prozeß durch folgende Gleichungen darstellen müssen:



$$1.\quad SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO;$$
$$2.\quad 2\,NO + O = N_2O_3.$$

Ich habe aber gezeigt (Berl. Ber. 1888, S. 3225), daß Berzelius, wie es zu seiner Zeit kaum anders sein konnte, keine scharfe Unterscheidung zwischen N_2O_3 und N_2O_4 machte, und augenscheinlich unter „salpetriger Säure" oft N_2O_4 versteht. Es ist auch eine wichtige Tatsache, daß er in seinem Jahresbericht für 1844 (S. 62), zu einer Zeit, wo der Unterschied zwischen N_2O_3 und N_2O_4 klarer geworden war, ausdrücklich angibt, daß N_2O_4 gebildet wird, wenn NO mit genügender Menge von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zusammentrifft, während bei Überschuß von NO, d. h. bei Mangel an Sauerstoff, N_2O_3 gebildet werde, gemischt mit N_2O_4. In der Tat haben die meisten späteren Autoren nicht Salpetrigsäureanhydrid, sondern Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) bei der Erklärung des Kammerprozesses benutzt, indem sie von der unbezweifelbaren Tatsache ausgingen, daß bei den gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen Stickoxyd mit Überschuß von Sauerstoff fast ausschließlich, wenn nicht wirklich ganz allein Stickstoffperoxyd bildet, und indem sie stillschweigend annahmen, ohne daß jedoch ein Beweis dafür auch nur je versucht worden wäre, daß Stickstoffperoxyd das in den Kammern vorwiegende Oxyd des Stickstoffs sei. Dabei übersahen sie auch, daß das oben erwähnte Laboratoriumsergebnis in der Bleikammer durch die Gegenwart anderer Substanzen seine Giltigkeit verliert. So kam es, daß folgende Gleichungen sehr allgemein als Erklärung des Kammerprozesses angesehen wurden:



$$3.\quad SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO;$$
$$4.\quad NO + O = NO_2\ ^{1)}.$$

Die große Einfachheit dieser Erklärung schien sie empfehlenswert zu machen; aber man übersah dabei, daß in der Natur die einfachsten Erklärungen sehr häufig nicht die Wahrheit ausdrücken.

Selbst lange nach Berzelius machte man keine scharfe Unterscheidung zwischen den Gleichungen 1. + 2. und 3. + 4.; vermutlich nahmen die

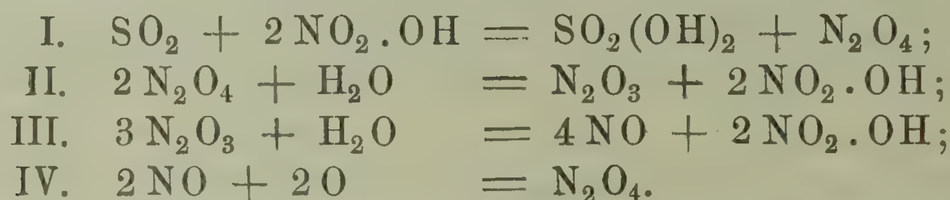
---

1) Hier, wie auch sonst, brauchen wir die Formel NO_2 oder N_2O_4 je nach Bequemlichkeit, da beide Formeln berechtigt sind; vergl. S. 187, Fußnote.

meisten Chemiker stillschweigend an, und manche sprachen es bestimmt aus, daß die Bleikammern ein Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 enthielten, welche beide als Sauerstoffüberträger auf SO_2 dienten; dies wurde gewöhnlich als die „Theorie von Berzelius“ bezeichnet, welche wirklich von vielen Chemikern angenommen wurde.

Längere Zeit machte ihr eine andere Erklärung, die von Peligot 1844 gegebene (Annales de chimie et de physique [3] **12**, 263), den Rang streitig und wurde speziell in Frankreich bis auf die neueste Zeit als die richtige angenommen; nach Kolb (Etudes sur la fabrication de l'acide sulfurique, Lille 1865, p. 22) stimmte ihr bei; ebenso Pelouze und Frémy, Traité de chimie, 2. Aufl., **1**, 398 ff.

Peligot leugnete zwar ebenso, wie Berzelius, daß die Kammerkristalle einen wesentlichen Anteil an der Schwefelsäurebildung hätten oder überhaupt bei regelmäßigem Verlaufe des Prozesses auftreten, sei es in fester Form oder in Lösung. Aber nach ihm findet die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer ausschließlich durch die Salpetersäure, nicht durch die niedrigeren Stickstoffoxyde statt. Das hinzugefügte Wasser habe wesentlich den Zweck, die aus Stickoxyd und Sauerstoff der Luft gebildete Untersalpersäure, oder auch etwa entstandene salpetrige Säure, in Stickoxyd und Salpetersäurehydrat zu zersetzen, und auf diesem Wege das allein hier wirksame oxydierende Agens, die Salpetersäure, zu regenerieren. In wässeriger Lösung existiere die salpetrige Säure überhaupt nicht; aus dem Gemenge von Stickoxyd und atmosphärischer Luft bilde sich ebenfalls nicht salpetrige Säure, N_2O_3, sondern nur Untersalpetersäure (NO_2 oder N_2O_4). Das eben Gesagte wird durch folgende (in die neuere Schreibweise übersetzte) Formeln klarer gemacht werden:



$$\begin{aligned} &\text{I.} && SO_2 + 2\,NO_2.OH && = SO_2(OH)_2 + N_2O_4; \\ &\text{II.} && 2\,N_2O_4 + H_2O && = N_2O_3 + 2\,NO_2.OH; \\ &\text{III.} && 3\,N_2O_3 + H_2O && = 4\,NO + 2\,NO_2.OH; \\ &\text{IV.} && 2\,NO + 2\,O && = N_2O_4. \end{aligned}$$

Die Versuche, auf welche Peligot seine Formeln stützte, bewiesen allerdings, daß konzentrierte Salpetersäure das Schwefeldioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, unter Bildung von Untersalpetersäure; auf verdünnte Salpetersäure wirkt das Schwefeldioxyd schwieriger, erst in der Wärme, unter Bildung von Stickoxyd. Aus Peligots Versuchen geht aber, wie Weber hervorhebt, nicht hervor, daß eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner eigenen Erklärung des Prozesses in den Bleikammern vorhanden sein müßte, bei der Temperatur dieser Räume durch die schweflige Säure auch tatsächlich zersetzt wird. Im Gegenteil, nach Webers Wahrnehmung wird Salpetersäure von 2 Proz. Gehalt durch Schwefeldioxyd in der Kälte gar nicht verändert; erst bei 80° ist eine Einwirkung auf dieselbe wahrnehmbar, also bei einer Temperatur, welche in den Bleikammern bei normalem Betriebe nicht erreicht wird.

Die Untersuchungen von R. Weber 1866 und 1867 (Pogg. Ann. **127**, 543 und **130**, 329) haben die völlige Unhaltbarkeit der von Peligot aufgestellten Theorien in allen Punkten erwiesen und über den Prozeß in der

Bleikammer viel mehr Licht verbreitet. Seine Ausführungen sind in abgekürzter Form folgende [1]). In der Schwefelsäurekammer verwendet man auf 100 Schwefel 220 Wasser und 6 bis höchstens 8 Natronsalpeter. Nach den Peligotschen Gleichungen ergibt sich dann, daß die Flüssigkeit am Boden der Kammer nur 2 bis 2,3 Proz. N_2O_5 enthalten könnte, sogar ohne Berücksichtigung davon, daß nach Peligot ein Drittel des Stickstoffs als NO in die Kammerluft geht: $3\,N_2O_4 = 2\,N_2O_5 + 2\,NO$ (eigentlich könnte also nur 1,6 bis 1,8 Proz. N_2O_5 in der Kammersäure sein). Der direkte Versuch erwies aber, daß beim Einleiten von SO_2 in Salpetersäure von noch höherem Gehalt, nämlich 3 Proz. N_2O_5, bei gewöhnlicher Temperatur nach einer halben Stunde gar keine, und bei 40° (ähnlich der Kammertemperatur) nur eine höchst geringe Schwefelsäurebildung eintritt, während doch schon in dem bekannten Vorlesungsversuche im Glaskolben eine solche aus SO_2, NO, atmosphärischer Luft und Wasser leicht und sofort stattfindet, und auch die Bleikammern dieser Säure so rasch erzeugen, daß gar nicht daran zu denken ist, dies auf den höchst trägen Prozeß, wie er mit Salpetersäure stattfindet, zurückzuführen. Ferner bewies Weber, daß Peligots Ansicht unrichtig sei, wonach die Untersalpetersäure mit Wasser sich nur zu Stickoxyd und Salpetersäure zersetze, und salpetrige Säure bei einem Überschusse von Wasser nicht bestehen könne; Wasser, welches Untersalpetersäuredämpfe verschluckt hat, scheidet aus Jodkalium das Jod aus, selbst wenn es bis zum anfangenden Sieden erhitzt ist, muß also salpetrige Säure enthalten, denn reine Salpetersäure oder Stickoxyd verändern das Jodkalium nicht. Ferner, während verdünnte Salpetersäure auf schwefligsaures Gas bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht wirkt, geschieht dies sofort sehr stark mit Wasser, welches Untersalpetersäuredampf verschluckt hat, oder wenn man der vorher unwirksamen, verdünnten Salpetersäure solches Wasser zusetzt, oder einfacher, wenn man statt reiner Salpetersäure eine mit Wasser stark verdünnte rauchende Salpetersäure angewendet hat. Demnach bewirkt die bei der Berührung von Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte salpetrige Säure die Oxydation der schwefligen Säure wesentlich leichter als die Salpetersäure; die salpetrige Säure ist daher unzweifelhaft das zuerst wirksame Agens, wenn bei der Schwefelsäurebildung feuchte Luft mit schwefliger Säure und Untersalpetersäure zusammentrifft. Die bei der Zersetzung der Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte Salpetersäure dagegen bleibt, wenn viel Wasser zugegen ist, durch schweflige Säure unzersetzt. Unter gewissen Umständen kann jedoch, wie unten erhellen wird, auch die Salpetersäure zersetzt werden.

In der Bleikammer kommt nun noch das Verhalten der N_2O_4 und N_2O_3 zu Schwefelsäuren von verschiedener Verdünnung in Betracht, weil jene Gase mit solcher Säure sowohl in Tröpfenform in der Kammerluft, als auch angesammelt am Boden zusammentreffen. Je nach ihrem Verdünnungsgrade

[1]) Ein Teil der Arbeiten von Weber und von Winkler (s. u.) ist schon im 3. Kapitel (S. 188) angeführt worden.

enthalten diese Schwefelsäuren Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristalle), freie N_2O_4 oder N_2O_3 und selbst HNO_3, wie früher ausführlich erörtert worden ist (S. 189 ff.); aber alle diese Flüssigkeiten, wenn ihre Dichte nicht erheblich höher als die der gewöhnlichen Kammersäure ist, werden durch schweflige Säure rasch zersetzt, indem Schwefelsäure gebildet wird. Eine Zersetzung der absorbierten Dämpfe durch Wasser, behufs Bildung von Salpetersäure, ist also nicht nötig und nicht wahrscheinlich; das Wasser dient jedoch zur Hydratbildung, und kann darum nur bei seiner Gegenwart die N_2O_3 die SO_2 leicht oxydieren. Für die Praxis ist dabei von Wichtigkeit, daß die verdünnteren, salpetrige Säure haltigen Gemische sich leichter mit Schwefeldioxyd zersetzen, als die konzentrierteren. Wenn die salpetrige Säure in Schwefelsäurehydrat (oder englischer Schwefelsäure) gelöst ist, so wirkt das Schwefeldioxyd darauf nicht oder doch sehr unvollständig ein.

Wenn nun Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen gemischt wird, so zeigt es sich, daß in einem Gemische aus reiner Salpetersäure von 1,25 spez. Gew. mit Schwefelsäure von 1,35 spez. Gewicht zwar nicht in der Kälte, aber beim Erwärmen bei Einwirkung von Schwefeldioxyd die Salpetersäure rasch unter Entbinden von Stickoxyd zersetzt wird; bei stärkeren Säuren (von 1,38 spez. Gewicht an) findet die Zersetzung schon in der Kälte statt, und in allen Fällen enthält dann die Flüssigkeit salpetrige Säure. Es wird augenscheinlich durch das Schwefeldioxyd in jenen Gemischen zunächst salpetrige Säure erzeugt (erwiesen durch die Färbung und die Einwirkung auf Jodkalium) und im zweiten Stadium gibt die salpetrige Säure Sauerstoff direkt an das Schwefeldioxyd ab, ohne sich vorher wieder, nach Peligot, in Salpetersäure und Stickoxyd rückbilden zu müssen, was ganz widersinnig wäre. Selbst verdünnte Salpetersäure kann allerdings auch für den Kammerprozeß nützlich werden, wenn sie mit mäßig starker Schwefelsäure zusammentrifft, welche ihr das Wasser entzieht, und sie wird dann, im konzentrierten Zustande, von Schwefeldioxyd leicht angegriffen; dies findet eben in der Kammer statt.

Daß Peligots Ansicht falsch sei, wonach aus Stickoxyd und atmosphärischem Sauerstoff in der Bleikammer keine salpetrige Säure, sondern nur Untersalpetersäure entstehe, hat nach Weber schon Berzelius behauptet (Jahresber. 25, 65), indem nach eudiometrischen Versuchen mit Stickoxyd und Sauerstoff, je nach dem Überschusse des einen oder des anderen Gases, mehr oder weniger Kondensation eintritt, und sicher immer salpetrige Säure gebildet werde, selbst bei Sauerstoffüberschuß.

Nach obiger Beweisführung kann auch das Wasser nicht die Rolle spielen, welche ihm Peligots Theorie als hauptsächlich zugeteilt, daß es nämlich als Zersetzungsmittel für Untersalpetersäure und salpetrige Säure diene und Salpetersäure schaffe. Das Wasser wirkt jedenfalls vor allem, weil es die Bildung von eigentlicher Schwefelsäure (SO_4H_2, Schwefelsäurehydrat) ermöglicht; bei den neueren Anschauungen über das Wasser der Säuren ist dies ganz selbstverständlich, und ist es deshalb unnötig, die vielen Versuche und Beweisgründe Webers dafür beizubringen, daß erst das Wasser die schweflige Säure zur

Oxydation disponiert. Man muß übrigens gleich hinzufügen, daß es nicht genügt, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist, um das eigentliche Schwefelsäurehydrat zu bilden (SO_4H_2), schon darum, weil dieses die Salpetergase als Nitrosylschwefelsäure auflösen und dem Kammprozesse entziehen würde; man muß wenigstens so viel Wasser anwenden, daß eine Säure von nicht mehr als 1,53 bis höchstens 1,615 spez. Gew. entsteht, wobei die Nitrosylschwefelsäure zersetzt wird; nur dann geht der Kammerprozeß regelmäßig von statten.

Nach Webers Ansicht findet demnach folgender Vorgang in der Bleikammer statt. Das Schwefeldioxyd wird darin oxydiert hauptsächlich durch den Sauerstoff der salpetrigen Säure, welche sich dabei in Stickoxyd verwandelt; sie tut dies aber erst, wenn sie in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure aufgelöst ist, und eine solche wässerige Lösung entsteht entweder direkt aus freier salpetriger Säure (N_2O_3) oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure. Im letzteren Falle entsteht daneben noch Salpetersäure; diese wird aber nur durch Vermittelung der schon gebildeten Schwefelsäure zerlegt. Die Rolle des Wassers ist eben erst erläutert worden.

Mit Webers Ansichten kommen diejenigen von Cl. Winkler (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge u. s. w., S. 20) 1867, also fast gleichzeitig veröffentlichten in den wesentlichsten Punkten, aber nicht in allen Einzelheiten überein. Auch nach Winkler oxydiert die salpetrige Säure Schwefeldioxyd, aber nach ihm spielt die Untersalpetersäure eine größere Rolle, als Weber ihr zuteilt. Diese letztere soll nämlich vorwiegend durch Einwirkung der Luft auf das Stickoxyd entstehen, und dann mit Schwefeldioxyd unter Einfluß des Wasserdampfes zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten, welche sich in Form der bekannten weißen Nebel zu Boden senkt, hier mit der dünnen heißen Kammersäure in Berührung kommt und sich in derselben auflöst, wobei salpetrige Säure in Gasform frei wird, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydiert, sich dabei in Stickoxyd verwandelnd, das den Kreislauf aufs neue beginnt.

Der Umstand, daß Weber mehr die salpetrige Säure, Winkler mehr die Untersalpetersäure (Stickstoffperoxyd) als die beim Kammerprozesse tätigen Verbindungen ansieht, bildet keine sehr wesentliche Verschiedenheit in ihren Theorien, da keiner von beiden daran denkt, daß eines jener Oxyde unter Ausschluß des anderen gebildet werde. Eine erheblichere Verschiedenheit ist die, daß Weber gleich Berzelius die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure nicht als wesentlich für den Prozeß ansieht, während Winkler dies tut und damit auf die Theorie von Davy zurückkommt, die er nur im Lichte der neueren Kenntnisse und besonders in dem seiner eigenen Forschungen erweitert.

Man hat früher den bisher angeführten Theorien vorgeworfen, daß es schwierig sei, eine gleichzeitige Oxydation von Stickoxyd und Reduktion höherer Oxyde zu NO anzunehmen. Aber dieser Einwurf hat keine Berechtigung, und würde ebenso sehr bei jeder anderen Erklärung für den Kammerprozeß oder irgend einen anderen Prozeß, bei dem ein Zwischenkörper oder Überträger in Frage kommt, gemacht werden müssen. Er erledigt sich von selbst durch das Gesetz der Massenwirkung und erst recht, wenn man die Stickstoffoxyde als Katalysator ansieht (vergl. S. 681 ff.).

Als im Jahre 1878 die erste Ausgabe dieses Buches geschrieben wurde, war die Sache noch nicht wesentlich über die Arbeiten von Weber und Winkler hinaus fortgeschritten, welche beide auf Laboratoriumsversuchen, nicht auf Untersuchungen an wirklich arbeitenden Kammersystemen fußten. Man kannte nicht einmal die Zusammensetzung der Gase für normalen oder unregelmäßigen Kammerbetrieb. Die Farbe der Gase schloß die Annahme aus, daß Stickoxyd das vorherrschende Oxyd des Stickstoffs sei, außer etwa im vorderen Teile des Systems; auch wußte man, daß Salpetersäure nicht regelmäßig, sondern nur unter abnormen Umständen auftritt. Aber man konnte noch immer nicht sagen, ob N_2O_3 oder N_2O_4 der vorherrschende Bestandteil der „Salpetergase" in der Bleikammer sei, und man wußte nicht, welches von diesen der wirkliche Sauerstoffüberträger sei. Ich für meinen Teil glaubte allerdings damals Grund zu der Ansicht zu haben, daß in einer normal arbeitenden Kammer, also wo weder zu wenig noch zu viel Sauerstoff vorhanden ist, die salpetrige Säure bei weitem vor der Untersalpetersäure vorwiege. Ich schloß dies daraus, daß nach Winklers und meinen eigenen Versuchen bei Gegenwart von nicht zu verdünnter Schwefelsäure (die doch als feiner Regen überall in der Kammer vorhanden ist) sich das Stickoxyd selbst bei einem Überschusse von Sauerstoff nur bis zu N_2O_3 oxydiert; ferner daraus, daß die von mir analysierten Fabriknitrosen sämtlich höchstens Spuren von höheren Stickstoffverbindungen als N_2O_3 (d. h. eigentliche Nitrosylschwefelsäure) zeigten, während doch z. B. bei der Absorption von aus Bleinitrat entwickelter wirklicher Untersalpetersäure durch Schwefelsäure ganz normal ein Gemenge von gleichen Teilen N_2O_3 und HNO_3 gefunden wurde. Die abweichenden analytischen Resultate mehrerer Chemiker bezüglich ihrer Fabriknitrosen (Kolb, Winkler, Hurter) ließen sich zum Teil auf die damals noch unsicheren analytischen Methoden, zum Teil auf unregelmäßige Arbeit, wobei in der letzten Kammer fast gar keine Schwefelsäure gebildet wird, zurückführen; es fehlt dann die oben erwähnte Bedingung und kann jetzt zunächst N_2O_4 und dann durch Berührung mit Wasser auch NO_3H entstehen. Sollte freilich der freie Sauerstoff aufgebraucht sein, so wird sofort, bei Überschuß von Schwefeldioxyd, dieses letztere das N_2O_3 und N_2O_4 zunächst zu NO reduzieren, und die Kammer wird farblos werden. Dasselbe wird eintreten, wenn zu viel Luft eindringt, weil dann die Gase zu sehr verdünnt werden. Wenn es an Schwefeldioxyd fehlt (ein Fall, der bei normalem Betriebe nicht eintreten soll), so wird viel Salpetergas durch den überschüssigen Sauerstoff in N_2O_4 umgewandelt werden und dieses mit dem Wasser zu N_2O_3 und $NO_2 . OH$ zerfallen.

Eine sichere Grundlage für eine richtige Theorie des Bleikammerprozesses konnte nur durch Erforschung des Fabrikationsprozesses in allen seinen Stadien, sowohl bei normalem als bei unregelmäßigem Betriebe, vermittelst ausgedehnter Reihen von Gasanalysen und anderweitigen Beobachtungen gewonnen werden. Die erste und bisher in verschiedenen Beziehungen einzige vollständige Untersuchung der Art ist die von mir in Gemeinschaft mit Naef in der Fabrik der Gebrüder Schnorf zu Ütikon am Zürichsee gemachte, welche schon S. 627

erwähnt worden ist [Chem. Ind. 1884, S. 5 bis 19[1])]. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, soweit es sich um Tatsachen handelt, sind durch keine anderen, später ausgeführten Arbeiten in Frage gestellt worden; aber die zu jener Zeit von mir selbst und von anderen Chemikern gegebenen Erklärungen derselben haben bedeutende Abänderungen erfahren müssen, besonders infolge weiterer von mir im Jahre 1885 ausgeführten Experimentaluntersuchungen (Berl. Ber. **18**, 1384; vergl. auch die im 3. Kapitel, S. 180 ff. angeführten früheren und späteren Arbeiten). Ich zeigte damals, daß im trockenen Zustande und außerhalb der Wirkungssphäre von Schwefelsäure das Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff fast oder ganz ausschließlich Stickstoffperoxyd, N_2O_4, bildet. Wenn überschüssiges Stickoxyd mit einer unzureichenden Menge von Sauerstoff zusammentrifft, so wird (nach der damaligen Auffassung) eine erhebliche Menge von N_2O_3 neben N_2O_4 gebildet. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff vollständig in Salpetersäure über. Verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,405 wirkte im ganzen wie Wasser, aber ein wenig salpetrige Säure entstand doch, nämlich so viel, als eine beständige Lösung in solch verdünnter Säure bilden kann (Nitrosylschwefelsäure kann bei dieser Verdünnung nicht bestehen). Vielleicht die wichtigste von mir damals gemachte Beobachtung, zusammengehalten mit den früheren, war folgende: Wenn in konzentrierte Schwefelsäure bei Gegenwart von sehr viel überschüssigem Sauerstoff langsam (Blase für Blase) Stickoxyd eingeleitet wird, so werden nur die in unmittelbarer Berührung mit der Schwefelsäure stehenden Teile des Stickoxyds, und zwar nur soweit sich Nitrosylschwefelsäure bilden kann, nicht über N_2O_3 hinaus oxydiert (wie Winkler und ich früher gefunden hatten); aber alle Gasmoleküle, welche außerhalb, wenn auch unmittelbar über der Säure erst mit Sauerstoff zusammentreffen, verhalten sich wie trockenes Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff, d. h. sie bilden N_2O_4. Diese letzte Bemerkung machte es unmöglich, zu behaupten, wie dies noch in der ersten Ausgabe dieses Buches und in einigen meiner späteren Abhandlungen geschehen ist, daß man den Grund, warum NO und O innerhalb der Bleikammern nicht N_2O_4, sondern nur N_2O_3 bilden, in dem überall herum schwebenden Nebel von Schwefelsäure suchen müsse; denn die flüssigen Schwefelsäureteilchen, welche den Nebel bilden, befinden sich noch immer in sehr großen Abständen voneinander im Verhältnis zu den vorhandenen Molekeln von NO und O, und wo immer die letzteren anders als in unmittelbarer Be-

---

[1]) Seitdem sind noch zwei ähnliche, aber nicht ganz so vollständige Untersuchungen an Kammersystemen gemacht worden, nämlich eine solche zu Freiberg von Hübner, worüber Schertel berichtet hat (Fischers Jahresber. 1890, S. 452), und eine andere zu Hamburg von Retter (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4). Diese sehr interessanten Untersuchungen, auf welche an verschiedenen Stellen dieses Buches schon hingewiesen worden ist, sind ganz nach Analogie des von mir mit Naef eingeschlagenen Ganges angestellt worden, und haben den unserigen durchaus ähnliche Ergebnisse gehabt, so daß es wohl angeht, den sich dafür interessierenden Leser auf ihr Studium an den angegebenen Orten zu verweisen; einen kurzen Auszug aus denselben zu machen, geht nicht gut an, und ausführlichere Mitteilungen daraus würden einen unverhältnismäßigen Raum beanspruchen.

rührung mit der Säure aufeinander wirken, werden sie nicht N_2O_3, sondern N_2O_4 geben. Daher kann keine Theorie des Bleikammerprozesses richtig sein, welche die Reduktion der Salpetergase zu NO als notwendiges Stadium hinstellt, denn dies würde jedenfalls zur Bildung von N_2O_4 und später von HNO_3 führen, welche beide bei regelmäßigem Kammerbetriebe nicht auftreten.

Allerdings behauptet Raschig (Liebigs Ann. **248**, 135), daß Stickoxyd selbst in Gegenwart eines großen Überschusses von Sauerstoff sich nicht in N_2O_4, sondern nur in N_2O_3 verwandle, wenn der Sauerstoff mit Stickstoff (wie in atmosphärischer Luft) verdünnt sei. Aber diese, ohnehin den Angaben aller übrigen Chemiker widersprechende Behauptung ist von mir (Berl. Ber. 1888, S. 3234) vollständig widerlegt worden, indem ich zeigte, daß Raschigs Versuche unrichtig angestellt waren, und daß bei richtigen Versuchen Stickoxyd und Luft genau so wie Stickstoff mit Sauerstoff in Stickstoffperoxyd übergeht.

Die sämtlichen Hypothesen und Ausführungen Raschigs werden natürlich dadurch gegenstandslos, daß, wie wir S. 182 gesehen haben, das Stickstofftrioxyd, N_2O_3, sofort nach seiner Vergasung fast vollständig in NO und NO_2 zerfällt, also unmöglich gasförmiges Stickstofftrioxyd als einziges oder Hauptprodukt der Wirkung von NO auf atmosphärische Luft entstehen kann. Natürlich wird auch meine eigene Theorie durch dieselbe Tatsache berührt, aber wie ich schon S. 182 gezeigt habe, läßt sich meine Theorie damit ganz gut vereinigen, da ein Gemisch der beiden Gase $NO + NO_2$ sich gegen Schwefelsäure genau wie N_2O_3 verhält.

Raschigs eigene Theorie des Kammerprozesses (Ann. d. Chem. **241**, 242) ist sehr sonderbar. Er nimmt als Zwischenglied die vorübergehende Bildung eines Körpers an, den er „Dihydroxylaminsulfonsäure" nennt, von der Formel $(OH)_2.N.SO_2.OH$, einen Körper, der noch nie von Jemandem gesehen worden ist, und dessen Darstellbarkeit im freien Zustande Raschig selbst bezweifelt. Er nimmt an, daß sich dieser Körper beim Zusammentreffen von salpetriger und schwefliger Säure bilde, daß er aber augenblicklich mit mehr salpetriger Säure in NO, SO_4H_2 und H_2O zerfalle; NO werde dann wieder zu salpetriger Säure oxydiert und das Spiel beginne von neuem. Seine Gleichungen sind:

a) $N(OH)_3 + H.SO_2.OH = (OH)_2.N.SO_2.OH + H_2O$;
b) $(OH)_2.N.SO_2.OH + N(OH)_3 = 2NO + H_2SO_4 + 2H_2O$;
c) $2NO + O + 3H_2O = 2N(OH)_3$.

Ich habe gezeigt (Berl. Ber. 1888, S. 67 und 3223), daß alle von Raschig für seine Ansichten vorgebrachten Gründe vollkommen unstichhaltig sind, indem sie die Bedingungen des wirklichen Kammerbetriebes und die Arbeiten der früheren Chemiker über denselben Gegenstand ganz außer acht lassen, und wir können hier keinen Raum zur nochmaligen Widerlegung einer so völlig unhaltbaren Theorie hergeben [1]).

---

[1]) Vergl. auch Hamburger in Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 164, der die Sache durchaus richtig auffaßt, während in dem 1892 erschienenen Handbuche der anorganischen Chemie von Dammer die Sachlage in höchst oberflächlicher und

Jede richtige Theorie des Bleikammerprozesses muß gewisse Tatsachen in Berücksichtigung ziehen, nämlich 1. die Tatsache, daß die Kammern anfangs ein Gemisch von NO und NO_2 enthalten, worin NO überwiegt, dann NO + NO_2 in fast genau gleichen Molekeln, aber bei normalem Betriebe nie „freies“ Stickstoffperoxyd, d. h. mehr als dem Verhältnis NO + NO_2 entspricht (Lunges und Naefs Beobachtungen in Ütikon); 2. daß NO mit überschüssigem O sich zu N_2O_4 vereinigt, und daß nur dann, wenn NO und O gleichzeitig auch auf genügend konzentrierte Schwefelsäure treffen, sie salpetrige Säure, aber nicht freie, sondern als $SO_2(OH)(ONO)$ bilden; auch können NO und O mit H_2O und SO_2 direkt zu $SO_2(OH)(ONO)$ zusammentreten. Eine neue Theorie des Kammerprozesses wurde von mir ganz klar, wenn auch in aller Kürze, schon 1885 (Berl. Ber. **18**, 1391) hingestellt, und ist dann 1888 weiter ausgeführt worden (Ebend. **21**, 67 und 3323).

Die Grundidee dieser Theorie hatte ich schon 1885 wie folgt ausgedrückt: „Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer verteilt ist[1]), zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungiert.“ Später drückte ich dies noch so aus: Die Bildung von Schwefelsäure wird nicht durch die abwechselnde Oxydation von NO zu N_2O_3 oder N_2O_4 und darauf folgende Reduktion dieser Körper zu NO, sondern dadurch zu Wege gebracht, daß eine Kondensation von salpetriger Säure mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure, und darauf eine Spaltung der letzteren durch Überschuß von Wasser eintritt.

Die hier erwähnten Reaktionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:


1. $2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,SO_2(OH)(ONO);$


2. $2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3;$

oder noch einfacher, wenn man statt Salpetrigsäureanhydrid die salpetrige Säure selbst einführt:


1a. $SO_2 + NO.OH + O = SO_2(OH)(ONO),$


2a. $SO_2(OH)(ONO) + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH.$

---

den Tatsachen geradezu widersprechender Weise hingestellt wird. Auch anderwärts wird hier und da Raschigs Theorie noch in der Art erwähnt, daß man sie für diskutabel halten sollte, während doch ihr Urheber selbst, ebenso wenig wie ein anderer Chemiker, meiner im Jahre 1888 zweimal gegebenen Widerlegung je widersprochen hat.

[1]) Vermutlich großenteils, wenn nicht ganz, in Form von verdünnter Schwefelsäure.

(Heute werden wir in obigen Sätzen statt von Stickstofftrioxyd, N_2O_3, von einer Mischung gleicher Molekel NO und NO_2 reden müssen, die in chemischer Beziehung wirklich genau auf dasselbe herauskommt; vergl. S. 182.)

Schon 1885 hob ich hervor, daß diese Reaktionen durch lokale Umstände in der Bleikammer modifiziert würden, was ich dann 1888 weiter ausführte.

Man sieht sofort, daß meine Theorie auf die von Davy 1814 aufgestellte zurückgeht, welche später unter anderen von L. Gmelin und Cl. Winkler aufgenommen worden war. Uns allen ist es gemeinschaftlich, daß wir die Bildung der Nitrosylschwefelsäure (der „Kammerkristalle") als ein notwendiges Zwischenglied in dem Kammerprozeß ansehen. Aber meine Theorie vermeidet die Kompliziertheit der früheren und deren teilweise Widersprüche mit beobachteten Tatsachen, indem sie die Notwendigkeit einer Reduktion zu NO als eines unentbehrlichen Faktors in dem Prozesse leugnet, aus welcher Reduktion die Bildung von N_2O_4 in der Kammer folgen würde. Wir wollen nun die neue Theorie im einzelnen verfolgen, und auch die Modifikationen erwähnen, welche der Vorgang durch lokale Umstände in einzelnen Teilen der Kammer erfährt.

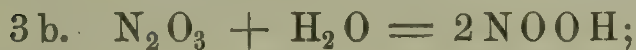
Erinnern wir uns, daß in einer normal arbeitenden Kammer zuerst ein Überschuß von NO, später und bis zum Ende ein mit N_2O_3 äquivalentes Gemenge von $NO + NO_2$ vorkommt. Dagegen kann man „freies" N_2O_4 nicht in normal arbeitenden Kammern, sondern nur bei unregelmäßigem Betriebe finden, wenn durch Zufuhr eines unnötig großen Überschusses von Salpetergasen die Bildung der Schwefelsäure zu früh beendigt worden ist und der letzte Teil des Systems nur noch äußerst wenig SO_2 enthält; in diesem Falle, aber nur dann, findet sich freies N_2O_4 vor. Ob der Überschuß von Sauerstoff größer oder kleiner ist, ist ohne Einfluß auf die Frage, ob sich $NO + NO_2$ oder freies N_2O_4 bildet. Obwohl wir jetzt wissen, daß in dem Augenblicke, wo das N_2O_3 aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, es sich zum größten Teile in $NO + NO_2$ dissoziiert, so bleibt doch immer eine, wenn auch nur sehr kleine Menge N_2O_3 als solches bestehen, und wird in die S. 671 als Nr. 1 angeführte Reaktion eingehen. Nach dem Massenwirkungsgesetz wird nun wiederum etwas $NO + NO_2$ zu N_2O_3 zusammentreten, und dies wird wieder als solches reagieren, so daß keine merkliche Menge NO Zeit findet, mit Sauerstoff „freies" Stickstoffperoxyd zu bilden, da überall SO_2 vorhanden ist und zur Bildung von SO_5NH Veranlassung gibt. Auch wird bei Überschuß von SO_2 dieses selbst das schon etwa lokal im Überschuß entstehende NO_2 wieder nach der unten gegebenen Gleichung Nr. 9 in SO_5NH verwandeln.

Die gelbroten Dämpfe in der Kammer bestehen aus einem Gemenge von NO mit NO_2, wobei das erstere in dem hell gefärbten ersten Teile des Kammersystems vorwaltet, während später, wie die Analysen zeigen, das Verhältnis stets fast genau das gleich vieler Molekel von NO und NO_2 ist, welche fortwährend mit H_2O, SO_2 und O in Reaktion treten, SO_5NH bilden und aus letzterem durch die Wirkung von mehr Wasser wieder ausgeschieden werden. Wir können diese Vorgänge entweder unter der Annahme einer intermediären Bildung von

NOOH und N_2O_3 ausdrücken (Nr. 1b, 2b, 3b), oder ohne eine solche (Nr. 1c, 2c, 3c):

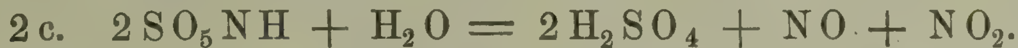

1b. $SO_2 + NOOH + O = SO_5NH$;


2b. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$;


3b. $N_2O_3 + H_2O = 2NOOH$;

oder aber:


1c. $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$;


2c. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$.

Wir wollen unsere Betrachtungen nicht weiter durch die komplizierten Formeln erschweren, welche aus dem Zerfall des Salpetrigsäureanhydrids im Gaszustande folgen, sondern wir werden diese Verbindung als mindestens so lange existenzfähig im Gaszustande betrachten, daß Zeit für die Reaktion 1. gegeben ist. Wem es besser gefällt, der möge dafür die Formeln 1a. oder 1c. wählen.

Die früher von Berzelius (mit der S. 663 erwähnten Einschränkung), R. Weber, früher von mir selbst und indirekt auch von Raschig angenommenen Formeln:


3. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$;


4. $2NO + O = N_2O_3$

können den Kammerprozeß nicht darstellen; denn erstens würde in diesem Falle überall in den Kammern bis zum Ende des Systems eine große Zahl Moleküle von NO zugleich mit solchen von N_2O_3 (d. i. $NO + NO_2$) vorhanden sein, was nicht der Fall ist; und zweitens kann die Reaktion 4. gar nicht stattfinden, außer in unmittelbarer Berührung mit (starker) Schwefelsäure, wo dann aber kein freies N_2O_3, sondern SO_5NH gebildet wird, und wir damit notwendigerweise auf die Reaktion 1. oder die später zu erwähnende Reaktion 7. zurückgeführt werden. Würde in dem hinteren Teile des Kammersystems ein irgend erheblicher Überschuß von NO über das Verhältnis $NO + NO_2$ hinaus längere Zeit vorhanden sein, so müßte es sich zu Stickstoffperoxyd oxydieren, und dieses müßte in Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure Salpetersäure bilden, welche man wenigstens großenteils unverändert vorfinden müßte, da sie genügend beständig in jenem Teile der Kammer ist, wo viel zu wenig SO_2 vorhanden und die Temperatur zu niedrig ist, um viel HNO_3 zu reduzieren. Da man aber in normal arbeitenden Hinterkammern keine Salpetersäure findet, ebenso wenig wie im Gay-Lussacturme, so kann man keine Theorie als richtig betrachten, welche auf die Reduktion der Salpetergase bis auf Stickoxyd, NO, gegründet ist; denn dies zieht die Bildung von „freiem“ N_2O_4 und hierauf diejenige von HNO_3 nach sich.

Es ist für meine Theorie von Wichtigkeit, zu bemerken, daß eine Schwefelsäure von der in den Kammern gefundenen Stärke allerdings ganz merkliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure auflöst, und in der Tat bezeugen dies alle Tropfsäuren, wie auch die Bodensäure der letzten Kammern. Aber diese Löslichkeit, oder, wie wir es lieber nennen wollen, die Stabilität der Nitrosylschwefelsäure wird bedeutend verringert sowohl durch höhere Temperatur als auch durch Verdünnung der Säure (vergleiche meine Tabellen, S. 192 ff.); dies ist ja die

Grundlage aller früheren Verfahren zur Denitrierung von Nitrose. In den Schwefelsäurekammern herrscht stets eine weit höhere als die Lufttemperatur und auch die zweite Bedingung ist vorhanden; denn sowie die an einer Stelle gebildete und in Nebelform herumschwebende Nitrosylschwefelsäure mit Teilchen von Wasser oder verdünnter Säure zusammentrifft, welche ebenfalls herumschweben, so muß sie sich nach der Gleichung 2. zersetzen, unter Bildung von Schwefelsäure und salpetriger Säure. Nur diejenigen Teile der Nitrosylschwefelsäure, welche in unmittelbarer Berührung mit der Bodensäure stehen, werden sich in dieser auflösen und somit zeitweilig der Zersetzung entzogen werden; aber dies tritt nur in den hinteren Kammern in größerem Maßstabe ein, während in den vorderen Kammern, wo sowohl die höhere Temperatur wie auch der Überschuß von salpetriger Säure denitrierend einwirken, die Bodensäure wenig oder keinen „Salpeter" zeigt.

Die bisher hervorgehobenen Gesichtspunkte erklären jedoch noch nicht den gesamten Kammerprozeß; sie müssen für den ersten Teil des Systems modifiziert werden, welcher mit undurchsichtigen weißen Wolken gefüllt ist, und wo Lunge und Naef das Vorhandensein eines Überschusses von NO gegenüber dem Verhältnis gleicher Molekel von $NO + NO_2$ nachgewiesen haben. Gerade in dieser Region ist die Temperatur am höchsten und die Säurebildung am lebhaftesten. An sich ist es nicht unmöglich, daß hier folgende direkte Reaktionen eintreten:



5. $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO;$



6 $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO,$

was das Auftreten von NO erklären würde. Letzteres, welches hier ja einen großen Überschuß von SO_2 und O antrifft, bildet direkt Nitrosylschwefelsäure:



7. $2SO_2 + 2NO + O_3 + H_2O = 2SO_5NH.$

Lokal wird da, wo Wasser im Überschusse ist, auch Salpetersäure entstehen; aber hier, wo diese Säure in Dampfform ist und wo sie sofort mit überschüssiger SO_2 zusammentrifft, wird sie sofort reduziert nach der Reaktion:



8. $SO_2 + HNO_3 = SO_5NH.$

In der Tat sind in diesem Teile der Kammer die Bedingungen noch ganz analog den in dem unmittelbar vorhergehenden Gloverturme herrschenden, und sind vollständig verschieden von den in den hinteren Kammern vorherrschenden, wo die Temperatur niedriger und viel weniger SO_2 zugegen ist. Im vorderen Teile findet das NO einen solchen Überschuß an SO_2, O und H_2O vor, daß Bildung von N_2O_4 entweder ganz ausgeschlossen ist, oder aber, daß etwa lokal gebildete kleine Mengen derselben sofort wieder absorbiert werden nach der Gleichung:



9. $2SO_2 + N_2O_4 + O + H_2O = 2SO_5NH.$

Gerade in dem ersten Teile des Kammersystems besteht Stickstoffperoxyd nicht, und kann dort nicht in merklichen Mengen bestehen, und deshalb kann die Schwefelsäurebildung nach Gleichung 5. keine oder doch keine merkliche Rolle spielen. Mit Gleichung 6. verhält es sich im wesentlichen ganz ebenso.

Dies erklärt noch nicht, warum nun doch wirklich eine große Menge NO im ersten Teile des Kammersystems vorhanden ist. Ich suche die Erklärung in

einer sekundären Reaktion, welche unter den vorhandenen Umständen eintreten muß:

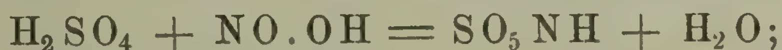


$$10.\quad 2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_4H_2 + 2\,NO.$$

Dies ist natürlich genau dieselbe Reaktion, wie sie in dem unmittelbar vorhergehenden Raume, d. h. im Gloverturme, vor sich geht. Die Bedingungen sind ja in beiden Fällen auch vollkommen dieselben: Gegenwart großer Mengen von Nitrosylschwefelsäure, von SO_2, von H_2O und selbst eine höhere Temperatur als im oberen Teile des Gloverturmes, wo die einfließende Säure eine kühlende Wirkung ausübt. Auf diesem Wege wird mehr NO gebildet, als durch die Reaktion 2. aufgenommen werden kann.

Wir sind nun zu folgenden Endschlüssen gekommen. Die Hauptreaktionen zur Bildung von Schwefelsäure in den Bleikammern sind: die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Salpetrigsäure (Gleichung 1.) und deren darauf folgende Zersetzung beim Zusammentreffen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (Gl. 2.). Ob wir annehmen, daß N_2O_3 ein merkliches Zeitmoment als unzersetzter Dampf vorhanden sei oder nicht, bildet keinen entscheidenden Punkt in dieser Sache, da wir in die Gleichungen das Hydrat NO.OH einführen können und da jedenfalls die Komponenten $NO + NO_2$ gerade wie N_2O_3 wirken. Außer dieser Hauptreaktion tritt eine andere Reihe von Reaktionen im ersten Teile des Kammersystems ein, wo die Nitrosylschwefelsäure zum Teil durch den Überschuß von Schwefeldioxyd denitriert wird (Gl. 10.) und das so gebildete Stickoxyd sich direkt mit SO_2, O und H_2O zur Neubildung von SO_5NH vereinigt (Gl. 7.). Alle anderen oben angeführten Reaktionen spielen entweder keine oder höchstens eine unbedeutende Rolle im Kammerprozesse, und im besonderen tritt „freies“ Stickstoffperoxyd in normal arbeitenden Kammern gar nicht auf.

Die gegenseitige Wirkung der in den Bleikammern zusammentreffenden Agentien gehört teilweise zu der Klasse der umkehrbaren Reaktionen, deren Richtung im einen oder anderen Sinne durch gewisse spezielle Bedingungen bestimmt wird, nämlich durch die Massenwirkung einer oder der anderen im Überschuß vorhandenen Komponenten. Wenn Sauerstoff und salpetrige Säure im Überschuß sind, so herrschen die Kondensationsreaktionen 1. und 7. vor, und somit wird die Bildung von Nitrosylschwefelsäure herbeigeführt; wenn aber Schwefeldioxyd auch nur in relativem Überschuß vorhanden ist, so herrscht die denitrierende Reaktion 10. vor, und NO wird abgespalten. Dies schadet nichts im vorderen Teile des Systems, wo das NO Zeit hat, in die Kondensationsreaktion 7. einzutreten; aber wenn es im hinteren Teile eintritt, so ist das NO verloren, da es im Gay-Lussacturme nicht zurückgehalten wird und in die Luft geht. Eine entschieden umkehrbare Reaktion ist diejenige zwischen Schwefelsäure, Salpetrigsäure und Wasser; bei Überschuß von Schwefelsäure haben wir:



$$H_2SO_4 + NO.OH = SO_5NH + H_2O;$$

bei Überschuß von Wasser dagegen:



$$SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH.$$

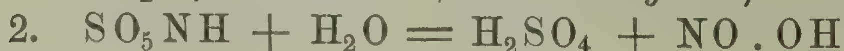
Nichts ist gewisser bei der Fabrikation von Schwefelsäure, als daß der Prozeß

der Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure nur dann in regelmäßiger Weise vor sich geht, wenn ein großer Überschuß von Sauerstoff und Salpetergasen vorhanden ist; bei kleinerem Überschuß derselben entweicht Schwefeldioxyd in die Luft. Selbst mit dem größten Überschuß von Sauerstoff läßt sich die Oxydation des Schwefeldioxyds nicht absolut vollkommen durchführen; man ist ziemlich allgemein darüber einverstanden, daß die beste praktische Grenze erreicht ist, wenn die Austrittsgase 0,5 Proz. des ursprünglich in Form von SO_2 eingeführten Schwefels enthalten. Die Geschwindigkeit, mit der die Bildung von Schwefelsäure unter den gegebenen Bedingungen eines gewissen Überschusses von Sauerstoff und Salpetergasen stattfindet, ist auf Grund von Versuchen schon S. 649 angeführt worden. Sie ist auch mathematisch abgeleitet worden, zuerst von Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 52; Fischers Jahresber. 1882, S. 240), später von Sorel (in dessen öfters erwähnter Abhandlung); aber ihre recht hypothetischen Berechnungen können wesentlich nur aus dem Grunde größeres Interesse beanspruchen, weil sie in ziemlicher Übereinstimmung mit den schon früher beobachteten Tatsachen stehen, weshalb ich auf die Originale verweise [1]). Eine wirklich zutreffende Rechnung dieser Art ließe sich nur auf Grund der erst in den letzten Jahren weiter entwickelten chemischen Kinetik ausführen, aber auch nur mittels tatsächlicher und mathematischer Unterlagen, die zur Zeit noch fehlen (vergl. S. 681 u. 685). Beide Forscher stellen auch die normale Kammerarbeit durch Kurven dar, mit denen Hurter die praktischen Resultate von Mactear, Sorel hingegen diejenigen von Lunge und Naef vergleicht (welche zur Zeit von Hurters Arbeit noch nicht vorhanden waren).

Wir haben früher (S. 645) Hurters Kurven auch mit den letzteren Resultaten verglichen, und wollen hier noch das Diagramm (Fig. 317) geben, durch welches Sorel den Prozeß einmal nach seiner Theorie darstellt, nämlich mittels der ausgezogenen Linien, deren obere auf einen Verlust von 0,5 Proz., deren untere auf einen solchen von 4 Proz. Schwefel konstruiert ist, zweitens auch nach den praktischen Resultaten von Lunge und Naef (in punktierten Linien). Wir haben schon früher (S. 645) darauf aufmerksam gemacht, daß, während im großen und ganzen die Geschwindigkeit der Säurebildung mit der theoretischen Kurve in Übereinstimmung steht, doch entschiedene Unterbrechungen an den Punkten wahrnehmbar sind, wo die Gase aus einer Kammer in die andere treten, und wir sind teilweise schon auf die Erklärung dieser Erscheinung eingegangen. Aber es ist jetzt der Ort, Sorels Erklärung dafür zu geben, welche, obwohl in allgemeiner Übereinstimmung mit meiner Theorie, diese doch dadurch erweitert, daß sie die Bedingungen näher bezeichnet, unter denen entweder die erste oder die zweite der beiden Hauptreaktionen:



1. $SO_2 + NO.OH + O = SO_5NH$;



2. $SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH$

stattfindet.

[1]) Sorel (Fabr. de l'Ac. sulf., p. 566) sagt, der erste von Hurter abgeleitete Satz sei selbstverständlich und der Rest sei mathematisch unrichtig, sowie auch mit der Erfahrung zum Teil in direktem Widerspruche. So viel ist sicher, daß die Praxis aus allen diesen Berechnungen nie den mindesten Vorteil gezogen hat.

In einer gleichgiltigen Atmosphäre wird nitrose Schwefelsäure mehr oder weniger N_2O_3 abgeben, je nach der Konzentration der Schwefelsäure, der Menge

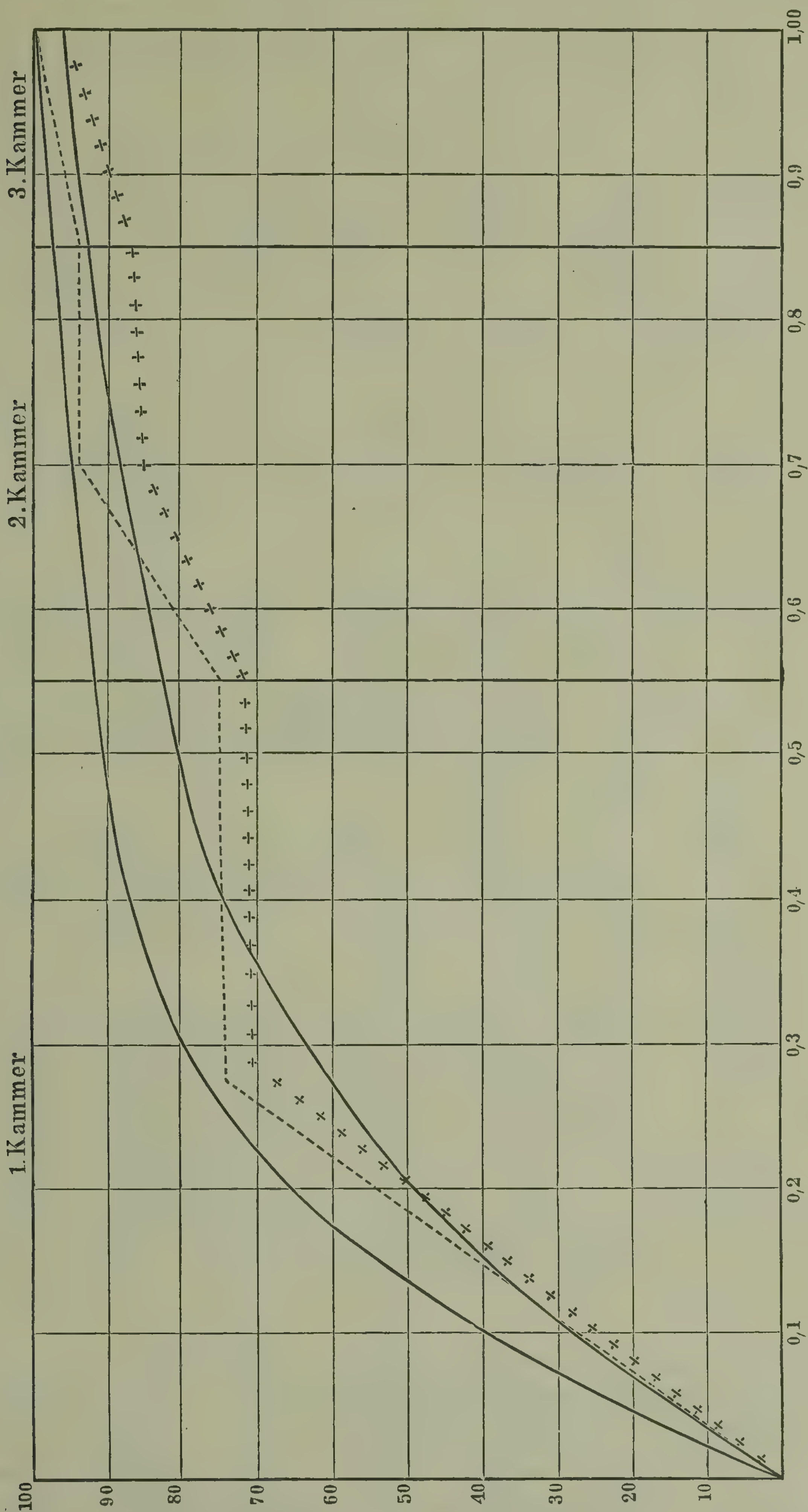


Fig. 317.

der vorhandenen salpetrigen Säure (oder Nitrosylschwefelsäure) und der Temperatur. Wenn eine gewisse Menge von N_2O_3 den umgebenden Gasen ent-

zogen worden ist, sei es direkt oder durch Reduktion zu NO, so wird die Säure mehr N_2O_3 abgeben; wenn andererseits die umgebende Atmosphäre durch Oxydation von NO reicher an N_2O_3 wird, so wird die Säure wieder mehr N_2O_3 aufnehmen. Die Spannung des N_2O_3 in seinen Schwefelsäurelösungen wird durch Erhöhung der Temperatur, aber noch weit mehr durch Verdünnung der Säure vergrößert. [Das tatsächliche Material für diese Behauptung ist erst durch meine Versuche, S. 192 ff., beigebracht worden, obwohl ja schon früher qualitative Beobachtungen und auch einige wenige quantitative Versuche Sorels vorlagen.] Wenn also in einer eine gewisse Menge von N_2O_3 enthaltenden Atmosphäre zwei Lösungen von N_2O_3 in Schwefelsäure vorhanden sind, die eine in konzentrierter, die andere in verdünnter Säure, so wird sich die erstere mit N_2O_3 auf Kosten der zweiten anreichern, selbst wenn sie bis zu einer gewissen Grenze heißer als die letztere ist. Auch die Gegenwart von SO_2 verhindert nicht die Auflösung von N_2O_3 in hinreichend konzentrierter Säure, vorausgesetzt, daß Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist und daß die Spannung der wirklich vorhandenen (oder aus NO und O möglicherweise gebildeten) N_2O_3 größer als diejenige der fraglichen Säure ist. Andererseits wird die SO_2 die Säure zersetzen (d. h. denitrieren), wenn die äußere Spannung der N_2O_3 geringer als diejenige der Säure ist, so bei Verdünnung der letzteren, oder bei Erhöhung der Temperatur. [Alles das sind unbestreitbare Tatsachen, welche schon lange bekannt waren, aber von Sorel sehr klar gruppiert werden, mit dem Zusatze, daß er die „Spannung" der N_2O_3 hineinbringt, von der man damals, vor den von mir mit meinen Schülern angestellten Beobachtungen, S. 192 ff., noch nicht so viel als heute wissen konnte.]

Wir wollen z. B. eine bestimmte Menge Säure von 57° B. annehmen, welche so viel N_2O_3 enthält, daß für eine gewisse Temperatur das Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre hergestellt ist. Die Säure schwebt als Nebel in der Gasmasse. Wenn nun ein gewisses Volum dieser Gasmasse abgekühlt wird, und zwar ohne Veränderung des Druckes, so wird ein Teil des in ihr enthaltenen Wasserdampfes in flüssiger Form niedergeschlagen werden und die Säure verdünnen. Die Säure wird dadurch außer Stand gesetzt werden, ihr sämtliches N_2O_3 dem Einflusse der vorhandenen SO_2 zu entziehen; etwas NO wird sich bilden, aber auch etwas H_2SO_4, wodurch die Säure wieder konzentrierter wird. Wenn nun die Gasmasse auf die frühere höhere Temperatur zurückgebracht wird, so muß die Säure eine der Temperaturerhöhung entsprechende Menge Wasserdampf abgeben, bis sie wieder auf die Dichte von 57° B. gekommen ist, bei der sie von neuem NO und O in Gestalt von N_2O_3 fixiert.

Mit Auslassung der sekundären Reaktionen sieht Sorel ebenso wie ich die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure (die Fixierung von Sauerstoff auf Schwefeldioxyd durch salpetrige Säure) als eine der Hauptreaktionen an, gefolgt von der Zersetzung dieser Verbindung durch Verdünnung mit Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure. Die Hauptsache, welche die Reaktion in diesem oder jenem Sinne lenkt, ist ein Temperaturwechsel. Wir haben gesehen (S. 627), daß die Temperatur nahe an den Bleiwänden wesentlich

geringer als im Inneren ist; daher müssen die Gase eine schnelle Rotation um eine fast horizontale Achse einnehmen und jedes kleine Säuretröpfchen muß je nach dem Wechsel der Dampfspannungen zuerst im Inneren konzentriert und näher an der Kammerwand wieder verdünnt werden. Wenn, wie es bei einem speziellen Versuche eintrat, die vorhandene Säure 53° B. oder 67 Proz. H_2SO_4, und die Temperatur an der Wand 75°, im Zentrum 90° ist, so beträgt die Dampfspannung jener Säure an der Wand 27 mm (vergl. die Tafel S. 165); da die Säure, welche im Zentrum der Kammer schwebt, dieselbe Dampfspannung, aber die höhere Temperatur von 90° hat, so muß ihre Konzentration nach derselben Tabelle = 73 Proz. H_2SO_4 oder 57° B. sein. Wäre z. B. die Säure nahe an der Wand nur = 64 Proz. H_2SO_4, so würde ihre Dampfspannung = 37,4 mm sein, und die heißere Säure im Zentrum würde bei gleicher Spannung 71 Proz. = 56° B. enthalten. Eine Anzahl von Sorel an arbeitenden Kammern gemachte Beobachtungen zeigten ihm, daß die oben angenommenen Unterschiede wirklich bestehen, und daß mithin die Annahme einer gleichmäßigen Wasserdampfspannung in der ganzen Kammer richtig ist, woraus folgt, daß regelmäßig die Konzentration der Säure im Zentrum größer als in der Nähe der Wände sein muß, wo die Luftkühlung einwirkt. Da aber eine größere Konzentration der Säure die Fixierung von Salpetergasen durch SO_2 und O in Form von SO_5NH, und eine größere Verdünnung die Zersetzung dieser Verbindung in H_2SO_4 und N_2O_3 begünstigt, so folgt daraus, daß die Bildung von SO_5NH hauptsächlich im Inneren und diejenige von wirklicher H_2SO_4 hauptsächlich in der Nähe der Wandungen erfolgt. Die Nähe der Kammerwandung vergrößert mithin die Produktion, da die dort erfolgende Abkühlung eine Kondensation von Wasser, eine Verdünnung der nitrosen Säure und Zersetzung derselben in H_2SO_4 und N_2O_3 verursacht. In geringerem Grade wird dies auch durch die Nähe der Säureschicht auf dem Boden bewirkt, welche kälter und verdünnter als die in dem Inneren schwebende Säure ist. Alles dies wird indirekt, aber sicher dadurch erwiesen, daß einige Zentimeter von der Kammerwand, wo die Bildung der Schwefelsäure am stärksten sein muß, und ebenso ein wenig oberhalb der Bodensäure sich eine größere Intensität der Säurebildung durch eine Steigerung der Temperatur deutlich macht.

Sowie der Gasstrom dem Ende der Kammer näher kommt, wird er ärmer an SO_2 und die Reaktionen werden daher weniger intensiv. Außerdem zeigt die Beobachtung, daß die Temperatur von der Kammermitte bis zu deren Ende im Zentrum fast gar nicht und an den Wänden nur um 2° sinkt. Da in dieser Gegend weniger H_2SO_4 entsteht, so ist die Säure im Inneren verdünnter und weniger im stande, N_2O_3 und SO_2 in Form von SO_5NH zu fixieren, und zwar zu einer Zeit, wo die geringere Menge von SO_2 diese Reaktion ohnehin schwieriger macht. Dies erklärt nach Sorel den fast vollständigen Stillstand der Reaktionen in dem hinteren Teile der ersten Kammer, wie er von mir und Naef beobachtet worden war, sowie auch die von uns beobachtete Wiederbelebung des Prozesses in der zweiten Kammer, da die Gase an den Endwänden der Kammern und in den Verbindungsröhren um 20 oder 30° abgekühlt werden. In der Tat machte eine Kammer, welche auf der Nordseite

der freien Luft und auf der Südseite der Ausstrahlung von einer zweiten Kammer ausgesetzt war, an der nördlichen Wand $2^1/_2$ mal so viel und um 1° B. stärkere Säure als an der Südseite.

Es muß ein inniger Zusammenhang zwischen der Temperatur an der Kammerwand, der Salpetrigsäurespannung, der Intensität der Reaktion an einem gegebenen Punkte und der äußeren Temperatur bestehen. Für jede Form von Kammern, jeden bestimmten Ort in denselben und jede Geschwindigkeit der Fabrikation muß eine bestimmte Temperatur die günstigste sein; nämlich diejenige, welche weder zu viel noch zu wenig Dampfspannung unter den gegebenen Umständen verursacht. Sowohl wenn die Temperatur zu hoch, als auch wenn sie zu niedrig ist, wird mehr Salpeter als unter normalen Umständen verbraucht [ob durch niedrige Temperatur Schaden entsteht, ist doch zweifelhaft; man vergleiche die Freiberger Erfahrungen, S. 625]. Bei dem „Intensivbetriebe", wo die Temperatur schon von vornherein höher ist, macht ein Steigen der äußeren Temperatur einen geringeren Unterschied. Neuerdings erklären sich viele (französische) Fabrikanten für diesen Intensivbetrieb, den man durch große Zufuhr von Salpeter und entsprechend geräumige Gay-Lussac- und Glovertürme hervorbringt, weil der Zug besser ist und die Anlagekosten geringer sind; aber dies geht nur bei mittelgroßen Kammern an, da sonst die Hitze im Anfang zu hoch steigt. In keinem Falle kann nach Sorel der Kammerraum unter 0,8 cbm für jedes in 24 Stunden verbrannte Kilogramm Schwefel sinken, ohne sowohl dem Kammerblei als auch dem Ausbringen durch die intensive Hitze zu schaden.

Wir sehen, eine wie wichtige Rolle bei Sorels Ausführungen die Teilung des Kammerraumes in einzelne Kammern spielt. Jedenfalls ist es nicht zu bezweifeln, daß die Abkühlungswirkung der Kammerenden und Verbindungsröhren sehr wichtig ist. Aber Sorel erklärt nicht, warum nach seinen Ausführungen in der zweiten Hälfte der Kammer die Temperatur so wenig sinkt und wenig Säure hier gemacht wird, obwohl doch die Bleioberfläche dieses Teiles der Längswände und der Decke weit größer als diejenige der schmalen Endwände und Verbindungsröhren ist. Dies deutet doch darauf hin, daß die von Sorel ausschließlich betonte Abkühlung nicht der alles entscheidende Faktor ist, für den er ihn hält, und daß die von mir vor langer Zeit herangezogene innigere Mischung der gasigen und flüssigen Teilchen in den Verbindungsröhren, sowie auch der Stoß gegen die festen Flächen ebenfalls als mächtige Faktoren zur Erklärung der in den Kurven (Fig. 317) deutlich gemachten Anomalien anzusehen sind. Bei meinen eigenen, S. 418 ff. erklärten Vorschlägen zur Modifikation des Kammersystems werden beide Arten von Einflüssen zur Wiederbelebung des Kammerprozesses in Tätigkeit gesetzt, nämlich innige Mischung, Stoß gegen feste Flächen und Verdünnung mit Wasser, welches zu gleicher Zeit abkühlend wirkt. Wie wir S. 427 gesehen haben, hat die Erfahrung vieler Jahre die Richtigkeit dieser Vorschläge gezeigt, die zunächst aus den von mir mit Naef zu Ütikon im Großen gemachten Beobachtungen, und dann durch die von mir nach und nach daraus entwickelten theoretischen Betrachtungen abgeleitet worden waren.

Neuerdings hat Ostwald (am Elektrochemikerkongreß 1895 und bei der Deutschen Naturforscher-Versammlung 1901; ferner Grundriß der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 516) die Anschauung zur Geltung gebracht, daß die salpetrigen Dämpfe in der Bleikammer einfach als „Katalysator" dienen, indem sie die Geschwindigkeit der sonst so langsamen und unvollständigen Reaktion: $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$ außerordentlich vergrößern. Natürlich kann man nichts dagegen einwenden, daß der Begriff „Katalyse", mit dem wir uns im 11. Kapitel eingehend beschäftigen werden, so weit ausgedehnt werde, daß er auch den Bleikammerprozeß mit umfaßt. Aber, wie ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 148 ff. ausgeführt habe, es wäre ein schwerer Irrtum, anzunehmen, daß man diesen (oder irgend einen anderen) Prozeß dadurch erklärt habe, daß man ihn als „katalytischen" bezeichnet, oder daß man durch Einführung dieses Wortes es sich ersparen könne, die Zwischenreaktionen genau zu erforschen. Im Gegenteil kann nur das letztere zu einer wirklichen „Erklärung" des Prozesses führen, wie wir auch im 11. Kapitel sehen werden. Gerade dadurch hat Ostwalds kurze Äußerung einigen Schaden angerichtet, daß manche Chemiker, angeblich auf die Autorität jenes großen Theoretikers hin, meinten, sie könnten die Reaktionen zwischen den Stickstoffoxyden und den übrigen Bestandteilen der Kammergase als unwesentlich beiseite lassen. Ostwald selbst ist gar nicht so weit gegangen; er sagt nur, die Annahme von Zwischenreaktionen passe nicht für alle Fälle und es müsse vorher nachgewiesen werden, daß die Zwischenreaktionen tatsächlich schneller als die direkte Reaktion verlaufen. Aber gerade im vorliegenden Falle wird dieser Nachweis in vollkommenster Weise durch die Erfahrung vieler Generationen von Chemikern geliefert und von jedem Lehrer der Experimentalchemie wiederholt. Während die Bildung von Schwefelsäure durch die direkte Einwirkung von Luft und Wasser, wie allbekannt, äußerst langsam und unvollständig verläuft (S. 661), demonstriert jeder Lehrer der Chemie in seinen Vorlesungen die augenblickliche Bildung von Kammerkristallen, wenn jene Reagentien mit salpetrigen Dämpfen zusammentreffen, und die ebenso augenblickliche Zersetzung dieser Kristalle, wenn sie mit Wasser im Überschuß in Berührung gebracht werden. Ich kann mir keine vollständigere Erfüllung der von Ostwald gestellten Bedingung denken, und keine vollständigere Widerlegung der Ansicht, man könne in Zukunft die Reaktionen der salpetrigen Dämpfe in der Kammer als für eine Theorie des Kammerprozesses unwesentliche „Nebenreaktionen" ansehen.

In seiner vorzüglichen Schrift: „Die Elemente der chemischen Kinetik" (Wiesbaden 1902), zeigt Bredig, der sich prinzipiell der Ansicht Ostwalds anschließt, daß bisher ungemein wenig Fälle existieren, in denen Ostwalds Forderung erfüllt ist, und speziell über den Bleikammerprozeß äußert er sich (S. 177) dahin, daß die Ausarbeitung der Zwischenreaktionen nach den quantitativen Methoden der chemischen Kinetik ein recht verwickeltes Problem sein dürfte. Man wird sich also wohl auf längere Zeit hin mit dem oben von mir gegebenen Belege dafür begnügen müssen, daß ein ungeheurer Unterschied

in der Geschwindigkeit der direkten Oxydation von SO_2 durch O und derjenigen der von mir oben angeführten Zwischenreaktionen besteht, wenn auch quantitative Angaben über die Beschleunigung im zweiten Falle noch nicht vorliegen. Daß diese Zwischenreaktionen aber keine Nebenreaktionen sind, geht einfach daraus hervor, daß sie beim Zusammentreffen der Komponenten stets sofort und quantitativ vor sich gehen.

Einige in den letzten Jahren veröffentlichte Beiträge zur Theorie des Kammerprozesses können hier nicht ausführlich wiedergegeben werden, da unsere Kenntnisse dadurch nicht erheblich bereichert worden sind; es kann also hier nur ganz kurz darüber berichtet und muß im übrigen auf die Originale verwiesen werden.

Loew (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 338) sucht das Massenwirkungsgesetz auf den Bleikammerprozeß anzuwenden, wobei er freilich, wie ich a. a. O. 1902, S. 146 nachgewiesen habe, unzulässige Vereinfachungen und sonstige irrige Annahmen macht, wodurch seine theoretischen Ausführungen, soweit sie etwas Neues bringen, hinfällig werden.

Th. Meyer (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1245), macht einen noch weniger gelungenen Versuch in ähnlicher Richtung. A. a. O. 1902, S. 147 habe ich gezeigt, daß er das Massenwirkungsgesetz unrichtig angewendet hat und daß auch sonst seine theoretischen Ausführungen viele Fehler enthalten, was er auch ebend. S. 278 anerkennt. Die weitere Diskussion dieses Gegenstandes hat bisher auch noch kein positives Ergebnis gehabt; vergl. Riedel (a. a. O. 1902, S. 462), Lunge (ebend., S. 581), Haagn (ebend., S. 583), Riedel (ebend., S. 858), Lunge (ebend., S. 931), Keppeler (ebenda., S. 809).

Aus einem sehr interessanten, die Grundzüge der chemischen Dynamik behandelnden Aufsatze von Brode in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1081 seien in kurzem Auszuge folgende Betrachtungen über diesen Gegenstand angeführt. Theoretisch kann jede Reaktion bei jeder Temperatur als unvollständig bezeichnet werden, da unsere analytischen Methoden nie scharf genug sein werden, um die letzten, kleinsten Spuren der unverändert gebliebenen Reagentien nachzuweisen. Aber in der Praxis müssen wir doch als vollständig diejenigen Reaktionen bezeichnen, bei denen die Produkte der einen Seite der Reaktionsgleichung nicht mehr nachweisbar sind und sich die Reaktion vollkommen in den Verhältnissen der Äquivalentgewichte vollzieht. Diese Reaktionen werden mit dem Zeichen der Gleichheit = bezeichnet. Unvollständig sind die umkehrbaren Reaktionen, die man nach van't Hoff mit dem Zeichen $\rightleftarrows$ bezeichnet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist z. B. die Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ vollständig, bei hohen Temperaturen ist sie unvollständig: $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ (wie es überhaupt fast alle Reaktionen bei hohen Temperaturen sind); bei extremen Temperaturen wäre sogar die Reaktion vollständig $2H_2O = 2H_2 + O_2$.

Wenn wir bei verschiedenen Reaktionen die Frage erörtern, wie weit sie sich vollziehen, also die Lage des Gleichgewichtszustandes betrachten, so finden wir enorme Unterschiede, die wir der Verschiedenheit der chemischen Affinitäten verschiedener Stoffe zuschreiben. Dafür dient uns als Maß die „Gleichgewichtskonstante", welche nach dem „Massenwirkungsgesetz" folgendes bedeutet. Für

jede Reaktion besitzt bei konstanter Temperatur das Produkt der Konzentration der reagierenden Stoffe auf der einen Seite der Gleichung, dividiert durch das Produkt der Konzentration der Stoffe auf der anderen Seite, einen konstanten Wert, wenn wir die Konzentration in „Molen" (Gramm-Molekeln im Liter) angeben. Reagieren 2, 3 oder n-Molekel gleichzeitig, so muß man statt der einfachen Konzentration die zweite, dritte oder $n$te Potenz derselben setzen. Die Konstanten sind also von der Konzentration unabhängig und bleiben sich für jede Reaktion bei bestimmten Temperaturen gleich. Bei unvollständigen Reaktionen entfernen sie sich in ihrer Größenordnung nicht viel von eins, bei vollständigen nähern sie sich dem Werte Null. Das Massenwirkungsgesetz gestattet es uns nun, die Konzentrationsverschiebung zu berechnen, die eintritt, wenn wir zu einem im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisch einen Überschuß der einen Komponente hinzufügen. Haben wir z. B. bei einer Reaktion $c_1 + c_2 \leftrightarrows c$ die drei Stoffe im Gleichgewicht, so daß die Beziehung: $\frac{c_1\, c_2}{c^2} = Konst.$ gilt, und fügen wir zu der zweiten Komponente c_2 noch eine weitere Menge a hinzu, so wird ein Umsatz von x-Molen in dem Sinne stattfinden, daß etwas mehr des Stoffes c_2 verbraucht wird; wenn wieder Gleichgewicht eingetreten ist, so wird die Konzentration der zweiten Komponente nicht $c_2 + a$, sondern $c_2 + a - x$ sein, und es wird für das Konzentrationsverhältnis die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{c_1\, c_2}{c^2} = Konst. = \frac{(c_1 - x)\,(c_2 + a - x)}{(c + x)^2}.$$

Hieraus läßt sich der Wert von x berechnen. Bei großem Überschuß der einen Komponente können wir die Konzentration der anderen Komponente auf einen sehr kleinen Wert zurückdrängen.

Van't Hoff hat gezeigt, wie man die Reaktionskonstante aus der Wärmetönung der Reaktion quantitativ berechnen kann und umgekehrt. Es folgt weiter daraus, daß, wenn das Gleichgewicht sich verschiebt, ein Vorgang eintritt, der sich der Verschiebung widersetzt und deren Erfolg teilweise aufhebt; eine Verschiebung durch Temperaturerhöhung wird also mit einer Reaktion, welche Wärme verbraucht, verbunden sein und umgekehrt, und bei äußerst hohen Temperaturen werden sich daher fast nur Wärme verbrauchende Reaktionen abspielen (z. B. Bildung von CS_2, CaC_2, $NC—CN$). Bei Drucksteigerung tritt die Reaktion ein, welche die Gesamtzahl der Molekel verkleinert.

Die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht geben uns aber nur Aufschluß über den Endzustand, in dem sich ein Reaktionsgemisch befinden wird, um keine weitere freiwillige Änderung zu erleiden, sagen aber nichts über die Reaktionsgeschwindigkeit aus, da der Faktor der Zeit in thermodynamischen Gleichungen keinen Platz findet. Über diesen Gegenstand können wir nur folgende Sätze aufstellen.

1. Mit wachsender Konzentration der bei der Reaktion verschwindenden Stoffe steigt die Reaktionsgeschwindigkeit g und ist bei vollständig verlaufenden Reaktionen der Konzentration der Mole pro Liter einfach proportional:

$g = k c_1 c_2$, wobei k eine für jede Reaktion und jede Temperatur experimentell zu ermittelnde Konstante ist. Dagegen kommt die Konzentration der neu entstehenden Stoffe nur bei unvollständig verlaufenden Reaktionen in Betracht. Hier ist g die Differenz zweier entgegengesetzt wirkenden Reaktionen, wobei die entstehenden Stoffe c_1, c_2 einen Umsatz in der einen, die verschwindenden c_3, c_4 einen solchen in der entgegengesetzten Richtung bewirken:

$$g = k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_4.$$

Im Gleichgewichtszustande ist $k_1 c_1 c_2 = k_2 c_3 c_4$, also $g = 0$. Die Gleichgewichtskonstante K ist gleich dem Quotienten der beiden entgegengesetzt verlaufenden Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_1}{k_2}$. In Fällen, wo ein Stoff nicht mit einem, sondern mit n Molekeln reagiert, sollte eigentlich auch in der Geschwindigkeitsgleichung die Konzentration in $n$ter Potenz anzusetzen sein, doch hat der Versuch meist die Giltigkeit niedrigerer Potenzen ergeben. Wenn die Reaktionen in Stufen verlaufen, von denen nur die eine merkliche Zeit gebraucht, die anderen dagegen unfaßbar rasch verlaufen, so muß die Gesamtreaktion mit der Geschwindigkeit der langsamen Zwischenreaktion verlaufen.

2. Der Einfluß der Temperatur macht sich immer in einer enormen Geschwindigkeitssteigerung bei Temperaturerhöhung bemerklich. Im allgemeinen wächst bei einer Temperatursteigerung von $n \times 10^0$ die Geschwindigkeit auf das $2{,}5^n$fache, also z. B. bei 30^0: $2{,}5 \times 2{,}5 \times 2{,}5$. So braucht also ein Prozeß, der sich bei 100^0 in einer Stunde vollzieht, bei 0^0 ein Jahr.

3. Durch Katalysatoren kann die Geschwindigkeit so stark beeinflußt werden, daß eine Reaktion, die an sich eine unendlich kleine Geschwindigkeit (0) hat, nach Zusatz eines Stoffes, der während der Reaktion nicht verbraucht wird, in unmeßbar kurzer Zeit verläuft. Als reine Katalyse bezeichnet man die Fälle, in denen Zwischenreaktionen unmöglich oder unwahrscheinlich sind, als Pseudokatalyse (Wagner) solche, in denen Zwischenreaktionen erwiesen oder wahrscheinlich sind. Die Gleichgewichtslage können beide Arten von Katalysatoren nicht verschieben, da man sonst zu einem perpetuum mobile käme. Die Katalysatoren können (wie Brode namentlich im Gegensatz zu Riedel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 861, scharf hervorhebt) auf die freie Energie eines Systems keinerlei Einfluß ausüben; sie wirken eben nur auf den zeitlichen Verlauf ein. Worauf der Unterschied in der Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen beruht, das ist eine völlig ungelöste Frage.

Die Anwendung dieser Betrachtungen auf die Theorie der Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff werden wir im 11. Kapitel machen. An dieser Stelle kommt es nur in Betracht, wie weit wir die bisher erlangten Resultate der chemischen Dynamik auf den Bleikammerprozeß anwenden können. Brode stimmt mit mir darin überein, daß die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht auf diesen Prozeß, bei dem sich hydratische Schwefelsäure bei einer Maximaltemperatur von 90^0 praktisch vollständig bildet, nicht anwendbar seien. Es könnte also nur von Ausnutzung der Gesetze über Reaktionsgeschwindigkeit die Rede sein. Mit steigender Temperatur bemerken

wir sonst durchweg ein Wachsen der Geschwindigkeit; wie kommt es dann, daß eine vollständig verlaufende Reaktion ein Temperaturoptimum hat? Die Erklärung liegt darin, daß die pseudokatalytische Wirkung der Stickstoffoxyde in der Bleikammer auf zwei Zwischenreaktionen beruht, deren Geschwindigkeit sehr verschieden groß ist. In solchen Fällen hängt das Tempo der Gesamtreaktion immer von der langsamer verlaufenden Zwischenreaktion ab. Da in der Bleikammer immer Wasser als Nebel vorhanden ist, so spielt sich der Prozeß in zwei Phasen, der flüssigen und gasförmigen, ab. Mit steigender Temperatur verwandelt sich immer mehr Wasser (Nebel) in Dampf. Zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure ist aber flüssiges Wasser nötig, so daß bei Konzentrationsabnahme des letzteren auch die Geschwindigkeit der einen Zwischenreaktion abnehmen muß. Auch ist diese Zwischenreaktion bei geringer Wasserkonzentration eine unvollständige. Es liegt also ein sehr interessanter Fall von Pseudokatalyse vor. Die direkte Reaktion ist praktisch nicht umkehrbar, ebenso wenig die erste der Zwischenreaktionen[1]), dagegen ist es die zweite derselben (die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch Wasser). Infolge davon bleibt nach längerer Zeit von dem Ausgangsprodukte (SO_2) zwar nichts mehr übrig, aber ein Teil des Zwischenproduktes, der Nitrosylschwefelsäure, bleibt unzersetzt, da man aus praktischen, im Text dieses Kapitels ausführlich erörterten Gründen in der letzten Kammer keinen so großen Wasserüberschuß anwenden kann, daß auch die Nitrosylschwefelsäure vollständig zersetzt werden kann. Es muß also von dieser stets eine erhebliche Menge bis zuletzt übrig bleiben, und sie würde mit den inerten Endgasen (Stickstoff und Sauerstoff) in die Luft gehen, wenn sie nicht durch den Gay-Lussacturm zurückgehalten würde. Die Theorie hat mithin die Erklärung für die dem Praktiker schon seit über einem halben Jahrhundert bekannte Tatsache gegeben, daß man in der letzten Kammer einen großen Überschuß an Stickstoffoxyden haben muß, wie er sich ja durch die rote Farbe der Gase anzeigt, wenn man die Umwandlung des SO_2 in H_2SO_4 praktisch vollständig machen will.

Da in der Kammer, wie bei jedem heterogenen Prozesse, auch Kondensations- und Absorptionsgeschwindigkeiten auf die Gesamtgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluß ausüben, so werden die Verhältnisse sehr kompliziert und scheinen bisher der Rechnung noch nicht zugänglich zu sein. Man kann also noch keine dynamische Theorie des Bleikammerprozesses aufstellen.

---

[1]) Nitrosylschwefelsäure, einmal gebildet, ist bei Abwesenheit von Wasser ungemein beständig: vergl. S. 187 über meine 1888 und 1890 angestellten Beobachtungen.

Achtes Kapitel.

Reinigung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure des Handels, wie sie in den Bleikammern gewonnen wird, enthält stets eine Anzahl von Verunreinigungen, welche zum Teil von dem angewendeten Rohmateriale, besonders bei Kies, zum Teil von dem Salpeter, dem Wasser, den Bleikammern, dem Gloverturme u. s. w. stammen. Da sie, wenn überhaupt auf fabrikmäßigem Wege, gewöhnlich in dem Stadium gereinigt wird, auf dem wir jetzt angekommen sind, nämlich als Kammersäure, vor ihrer weiteren Konzentration, so werden wir diesen Gegenstand jetzt behandeln, obwohl in der großen Mehrzahl der Fabriken eine Reinigung der Kammersäure nicht stattfindet und nicht stattzufinden braucht. Wir werden des Zusammenhanges wegen dabei auch die Darstellung ganz reiner, destillierter Schwefelsäure beschreiben, obwohl diese schon die fabrikmäßige, erst später zu beschreibende Konzentration der Säure voraussetzt.

Die wesentlichen Verunreinigungen der Kammersäure können sein: Arsensäure, arsenige Säure, Antimonoxyd, Selen, Thallium, Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Quecksilber, Kalk, Tonerde, Alkalien; schweflige Säure, Salpetersäure, salpetrige Säure, organische Substanzen.

Nach Kuhlemann (Wagners Jahresber. f. 1872, S. 253) enthielt z. B. die Schwefelsäure zweier Harzer Hütten auf 100 g SO_3:

	a.	b.
Arsen	0,0088 g	0,0174 g
Antimon	0,0394 „	Spur
Kupfer	0,0013 „	„
Eisen	0,0081 „	nicht bestimmt
Zink	0,0087 „	„ „
Blei	Spur	0,0231 g

Selen ist in der Schwefelsäure zuerst von Kuhlemann, Scheurer-Kestner, Lamy u. a. gefunden worden (Wagners Jahresber. f. 1872, S. 266); vergl. auch Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 157) und Lunge (Chem. Ind. 1883, S. 128); sein Vorkommen im Flugstaube und Kammerschlamme ist allbekannt.

Die meisten dieser Substanzen kommen teils in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie schädlich wirken könnten, teils sind sie für die

allermeisten Verwendungen der Schwefelsäure ohne allen Einfluß; das Blei z. B. fällt schon bei der Verdünnung der Schwefelsäure fast ganz heraus, das Eisen bei ihrer Konzentration in der Platinblase u. s. w. in Form von rosafarbenen Kristallen oder von weißlichen Krusten von wasserfreiem Ferrisulfat. Von größerer Wichtigkeit ist nur in manchen Fällen die Entfernung des Arsens, besonders bei gewissen daran sehr reichen Kiesen, und diejenige der Stickstoffverbindungen; letzteres, wenn die Schwefelsäure in Platingefäßen konzentriert werden soll.

Schädlichkeit der Verunreinigungen der Schwefelsäure. Nach Deutecom (Chem. Ztg. 1892, S. 574) wird das Beizen von Messing durch einen minimalen Quecksilbergehalt der Schwefelsäure erschwert. Salpetersäuregehalt der Schwefelsäure bewirkt beim Karbonisieren der Wolle eine Gelbfärbung derselben. Ein geringer Platingehalt der Schwefelsäure soll die damit gespeisten Akkumulatoren verderben. Eisen bewirkt zuweilen eine rosenrote Färbung, die man durch ein wenig Salpetersäure, selbst schon durch Einwirkung der atmosphärischen Luft, entfernen kann. [Dies deutet darauf hin, daß die rote Farbe vielleicht nicht durch Eisen, sondern durch Selen verursacht war.]

Sorel („Fabrication“ etc., p. 414) führt an, daß ein Selengehalt der Schwefelsäure für ihre Anwendung zum Scheiden von Gold und Silber schädlich ist, weil er etwas Gold auflöst; Drinkwater (Analyst 8, 63) behauptet, daß dies auch für die Reinigung von Mineralölen gelte.

Reinigungsmethoden.

Viele Verunreinigungen der Schwefelsäure werden schon während der Fabrikation wenigstens zum großen Teile entfernt, sei es in den Flugstaubkanälen, im Glover, oder (wie das Eisen in Form von Ferrisulfatkrusten) in der Platinblase. Zuweilen muß man aber doch noch besondere Reinigungsmethoden anwenden, entweder wenn eine bestimmte Verunreinigung (besonders Arsen) gar zu schlimm für allgemeine Verwendungen wird, oder wenn für besondere Fälle und Zwecke eine wirklich reine Säure verlangt wird. Am wichtigsten ist dabei die Entfernung des Arsens und der Stickstoffsäuren. Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Arsens werden die meisten anderen Verunreinigungen von selbst mit beseitigt.

Wesentlich ist schon die mechanische Klärung der Schwefelsäure, wobei geringe Mengen von Bleisulfat und namentlich auch von Selen eine anscheinend sehr bedeutende Trübung hervorrufen können. Schon die Einrichtung guter Flugstaubkammern bewirkt eine bedeutende Verbesserung in dieser Beziehung. Um die für die Konzentration bestimmte Schwefelsäure, bei der die Trübung besonders lästig ist, zu klären, läßt man sie am besten durch mehrere Kammern hindurchfließen, und legt manchmal auf dem Boden der Hauptkammer noch Zickzackkanäle an, wodurch die suspendierten Teilchen sich großenteils absetzen. Man kommt so im Großen bis auf einen Rückstand von nur

3 mg im Liter. Auch die Einrichtung einer kleinen Vorkammer wirkt natürlich günstig in dieser Beziehung. Weit gründlicher aber wirkt die in Griesheim getroffene Einrichtung eines besonderen, mit Kieselsteinen gefüllten Turmes, der zwischen dem Gloverturme und der ersten (Haupt-) Kammer eingeschaltet ist, um als Staubfänger zu dienen. Dampf wird dort nicht zugeführt; die sich kondensierende Säure zeigt 40 bis 43° B. (38 bis 42° D.) und die in der Hauptkammer gemachte Säure ist so gut wie völlig frei von Flugstaub.

Zuweilen kann man auch ein Sandfilter anwenden, aber die Trübung der Säure wird dadurch selten ganz beseitigt. Eigentlich gute Filtriervorrichtungen für Schwefelsäure zur Beseitigung dieser feinen Trübungen im fabrikmäßigen Maßstabe sind bisher noch nicht bekannt, und dies wird in der Praxis dadurch anerkannt, daß man häufig ein wenig trübe Säure als selbstverständlich hinnimmt.

Reinigung der Schwefelsäure von Arsen.

Das Arsen findet sich nur selten und immer nur spurenweise in solcher Schwefelsäure, welche aus Rohschwefel dargestellt ist, und es wird in der Tat noch heutzutage die meiste Säure aus Rohschwefel speziell für solche Zwecke fabriziert, welche arsenfreie Säure beanspruchen. Dagegen enthalten die meisten Pyrite Arsen, und die aus ihnen gewonnene Säure ist daher auch stets arsenhaltig, aber in sehr verschiedenem Grade, je nach dem Arsengehalte des Pyrites selbst und nach der Art der Fabrikation.

Der Arsengehalt der Pyrite selbst wird ungemein verschieden angegeben; während die meisten Analysen der gangbaren Erze davon nur „Spuren" bis zu Bruchteilen eines Prozentes anführen, will H. A. Smith gerade in den am meisten gebrauchten Sorten größere Mengen davon aufgefunden haben, nämlich im westfälischen Erze 1,878, im belgischen 0,943, im spanischen 1,651, im portugiesischen 1,745, im norwegischen 1,649 bis 1,708 Proz. arsenige Säure. Diesen Untersuchungen ist nicht ganz zu trauen, da sie von sämtlichen übrigen sehr abweichende Resultate ergeben haben. Ebenso wenig können wir seine Arsenbestimmungen in den verschiedenen Produkten der Sodaindustrie, in welche das Arsen durch die Schwefelsäure hineinkommt, als richtig annehmen, da sie unglaublich hohe Zahlen ergeben (Einzelheiten in der ersten Ausgabe dieses Buches, **1**, 462).

Bei Verarbeitung von spanischen Kiesen fand Stahl (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 54) in der Säure der ersten Kammer 0,16 Proz. As_2O_3, in der zweiten Kammer 0,01 Proz., in der dritten Kammer 0,007 Proz., in der letzten nur eine Spur. Bei arsenarmen Kiesen aus Virginien oder New-England enthält die Säure der ersten Kammer 0,005 Proz. As_2O_3, die zweite nichts, der Durchschnitt 0,002 Proz., alles bezogen auf 66 grädige Säure.

Hjelt (Dingl. polyt. Journ. **226**, 174) fand im westfälischen Kies (von Meggen) nur 0,30, im norwegischen nur Spuren, im spanischen durchschnittlich 0,91 Proz. As. Bei Anwendung des letzteren fand er in den Abbränden 0,19 Proz., in dem Sulfat gar nichts, in der Salzsäure: a) Pfannensäure

23° B. (19° D.): 0,066 Proz.; b) Herdsäure von 20° B. (16° D.): 0,014 Proz. As. Letztere enthält weniger, weil das Chlorarsen meist schon in der Pfanne fortgeht. In der Schwefelsäure selbst, die mit demselben spanischen Pyrit fabriziert war, fand er:

Kammersäure	0,202 Proz. As,	davon	0,040 Proz. als As_2O_5
Gloverturmsäure . . .	0,331 „ „	„	0,041 „ „ „
Gay-Lussacturmsäure . .	0,341 „ „	„	0,132 „ „ „
Säure der letzten Kammer	0,019 „ „		

Der höhere Gehalt der Gloverturmsäure stammt von dem Arsengehalte der Gase; der Zuwachs an Arsensäure im Gay-Lussacturme stammt natürlich von der oxydierenden Wirkung der Nitrose her.

Nach G. E. Davis (Chemical News 37, 155) soll im Gloverturm sämtliche Arsensäure durch die Röstgase zu arseniger Säure reduziert und im Gay-Lussacturme wiederum alles zu Arsensäure oxydiert werden. Seine Bestimmungen sind aber jedenfalls ganz unzuverlässig; sowohl Hjelt beweist dies, als auch viele eigene Analysen, in welchen ich stets beide Oxydationsstufen des Arsens nebeneinander nachgewiesen habe.

1902 fand G. E. Davis (briefl. Mitt.), daß die Säure aus Rio Tinto-Kies vom spez. Gew. 1,70, wie sie zur Sulfatfabrikation verwendet wurde, im Durchschnitte 4,83 g As im Liter enthielt. Hehner (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 188) gibt als Durchschnittsgehalt der gewöhnlichen Pyritsäure in England 0,2 Proz. AsO_3 an; „gereinigte" Säure sollte nicht über 1 Proz. As_2O_3 in 200 000 Tln. enthalten.

Nach Auskunft der königl. Hüttenverwaltung in Freiberg enthält die Kammersäure dort meist 0,02, aber zuweilen bis 0,14 Proz. Arsen. Nach Bräuning (Preuß. Zeitschr. f. Berg- u. s. w. Wesen 1877, S. 142) enthält die Kammersäure zu Oker durchschnittlich 0,05 Proz. Arsen (neben 0,008 Proz. Antimon).

Filhol und Lacassin fanden in drei Sorten „reiner" käuflicher Schwefelsäure pro Kilogramm: 1,2870 g — 0,5691 g — Spuren von arseniger Säure (Wagners Jahresber. f. 1862, S. 212). Anderweitige Bestimmungen des Arsengehaltes käuflicher Schwefelsäure nach Schnedermann, Kerl, Filhol u. s. w. s. u.; Kuhlemanns und Bräunings Angaben sind schon oben angeführt worden.

Natürlich wird selbst bei gleichem Rohmateriale der Arsengehalt der Schwefelsäure sehr verschieden sein, je nachdem z. B. der Gaskanal von den Pyritöfen zu den Kammern mehr oder weniger Gelegenheit zur Absetzung von arsenreichem Flugstaub bietet. Bei Anwendung eines Gloverturmes enthält die Schwefelsäure in den Kammern weniger Arsen, weil ein großer Teil desselben sich unten in dem Turme als Schlamm absetzt; um so mehr kann sie bei einer Ausspülung in die Gloversäure kommen.

Zu Freiberg, wo gemischte Erze mit 2 bis 2,5 Proz. Arsen verhüttet werden, wird beinahe 97 Proz. des gesamten Arsens in den großen und gut gekühlten Flugstaubkammern, welche S. 341 beschrieben worden sind, verdichtet,

so daß die Säure meist nur 0,02 Proz., nur ausnahmsweise bis zu 0,14 Proz. As enthält, während früher 0,25 oder selbst 0,5 Proz. As darin vorkam.

Über die Nachweisung des Arsens vergl. oben S. 213 und die „Nachträge" am Schlusse dieses Bandes.

Eine Reinigung der Schwefelsäure von Arsen geschieht wohl nie, wenn sie für Soda- oder Düngerfabrikation u. s. w. gebraucht wird, und für die meisten Fälle, wo es darauf ankommt, sie arsenfrei zu haben, kaufen die Konsumenten die aus Rohschwefel erzeugte Säure.

Ein Arsengehalt der Schwefelsäure ist freilich für die meisten Verwendungen derselben unschädlich, z. B. gänzlich unschädlich für Superphosphat und für Sulfat, das in der Soda- oder Glasindustrie verwendet werden soll. Im letzteren Falle geht allerdings das Arsen größtenteils in die Salzsäure über, und muß auch dort verfolgt werden. Bei derjenigen Salzsäure, welche zur Chlorentwickelung benutzt wird, schadet das Arsen nicht; denn obwohl es jedenfalls wenigstens zum Teil mit in den Chlorkalk gelangt, so wird es bei dessen Benutzung dann als unlösliches und unschädliches Calciumarseniat auftreten. Um so schädlicher ist ein Arsengehalt in solcher Schwefelsäure oder Salzsäure, welche in den Nahrungsgewerben irgend welcher Weise verwendet wird, also z. B. bei der Fabrikation von Stärkezucker, für die Gärung von Melasse, für Preßhefe, zum Auswaschen der Wiederbelebungsknochenkohle der Zuckerfabriken u. s. w. A. W. Hofmann hat über einen Vergiftungsfall berichtet, wobei Brot dadurch arsenhaltig wurde, daß man dessen Aufgehen durch Soda und arsenhaltige Salzsäure beförderte. Von medizinischem Gebrauche zu sprechen ist gar nicht erst nötig, da man dabei nie rohe Schwefelsäure und Salzsäure oder Präparate daraus anwenden sollte.

Aber auch für manche rein technische Zwecke ist ein Arsengehalt der Schwefel- (resp. Salz-) säure unstatthaft; schon zur Bereitung mancher Farben, zum Verzinnen von Eisenblech u. s. w. (die mit arsenhaltiger Schwefelsäure gereinigten Eisenbleche bekleiden sich hier und da mit Flecken von reduziertem Arsen und nehmen an diesen Stellen kein Zinn an; nach Gossage, in Hofmanns Report by the Juries 1862, p. 12); dann aber namentlich auch wieder zur Darstellung von Präparaten, welche ihrerseits als Genuß- oder Arzneimittel dienen, und in welche ein Teil des Arsens übergehen könnte. Dazu gehören Weinsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure, Schwefelmilch, Goldschwefel u. s. w. Selbst in Döbereinerschen Zündmaschinen darf man keine arsenhaltige Säure anwenden, weil der dabei sich entwickelnde Arsenwasserstoff den Platinschwamm bald unbrauchbar macht. Man hat auch bemerkt, daß das mit stark arsenhaltiger Schwefelsäure aus Gaswasser gewonnene Ammoniumsulfat gelb wird, indem sich dabei jedenfalls Schwefelarsen bildet. Daß man auch gefunden haben will, daß arsenhaltige Schwefelsäure für den Deaconschen Chlorprozeß sehr störend wirkt, wird bei der Beschreibung dieses Prozesses im 3. Bande d. W. erwähnt.

Es ist daher in manchen Fällen für die Produzenten von Wichtigkeit, ihre Säure, welche sonst zu stark arsenhaltig wäre, marktfähiger zu machen, und sind daher eine Menge von Reinigungsmethoden vorgeschlagen worden. Absolut

arsenfrei bekommt man dabei freilich die Säure nicht, aber doch hinreichend für alle praktischen Zwecke. Bloxam (Pharm. Journ. [2] 3, 606; Chem. Zentralbl. 1862, S. 592; Wagners Jahresber. f. 1862, S. 205) fand bei Anwendung des von ihm angegebenen elektrolytischen Verfahrens zur Auffindung von Arsen nicht nur, daß alle als chemisch rein verkauften Sorten Spuren davon enthalten, sondern auch, daß man überhaupt auf keinem Wege absolut arsenfreie Säure erhalten könne, außer wenn sie aus reinem Schwefeldioxyd und Stickoxydgas in Glasapparaten, mit Vermeidung aller Kautschuk- und Korkverbindungen, bei niedriger Temperatur dargestellt war; auch die Gase mußten in der Kälte oder bei sehr mäßiger Wärme entwickelt werden.

Folgende Methoden sind zur Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure angewendet worden.

1. Destillation der Schwefelsäure (Bussy und Buignet, Dingl. polyt. Journ. 162, 454; Wagners Jahresber. f. 1864, S. 159) soll zum Ziele führen, und zwar viel vollständiger als Fällung mit Schwefelwasserstoff, wenn das Arsen in Form von Arsensäure vorhanden ist, welche dann vollständig im Destillationsrückstande bleibt; wenn aber arsenige Säure vorhanden ist, so geht diese über. Da nun die käufliche Säure auch letztere zu enthalten pflegt, so soll man sie mit Salpetersäure behandeln, um alles Arsen in Arsensäure überzuführen, dann die Säure mit etwas Ammoniumsulfat mischen, zur Zerstörung der salpetrigen Säure, und destillieren. Dabei soll das Arsen vollständiger als durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelbaryum entfernt werden, und es wird zugleich die in diesem Falle notwendige Verdünnung der Schwefelsäure vermieden. Freilich ist die Destillation der Schwefelsäure eine in der Großindustrie bisher noch kaum eingeführte Operation, und das Verfahren auf die Reinigung der Kammersäure überhaupt nicht anwendbar.

Nach Blondlot (Compt. rend. 58, 76; Dingl. polyt. Journ. 172, 457) ist die Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak bedenklich, weil bei Überschuß davon wieder Arsensäure reduziert werden kann, und er empfiehlt deshalb, die Säure mit etwas Braunstein oder Kaliumpermanganat zu erhitzen. Freilich behaupten, im Widerspruche mit Blondlot, Bussy und Buignet (Compt. rend. 58, 981), daß nach direkten Versuchen Ammoniumsulfat im Überschuß nicht reduzierend auf Arsensäure einwirke. Nach Lyte (Chem. News 9, 172; Chem. Zentralbl. 1864, S. 688; er wird manchmal als „Maxwell" zitiert, was nur sein Vorname ist!) ist zwar die Angabe von Bussy und Buignet richtig, daß Arsen nur dann mit überdestilliert, wenn es als arsenige Säure vorhanden ist; aber um von Anfang an ein völlig reines, von Stickstoffverbindungen freies Produkt zu erhalten, setzt er der Schwefelsäure, zur Zerstörung der letzteren, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proz. Oxalsäure zu, erhitzt in einer Porzellanschale unter Umrühren auf 110°, läßt auf 100° abkühlen, und setzt dann Kaliumbichromat in Pulver oder schwefelsaurer Lösung zu, bis das Grün in Gelbgrün übergegangen ist und die Gegenwart freier Chromsäure anzeigt. Es ist dann alles Arsen in Arsensäure übergegangen und beim Destillieren erfolgt dann von Anfang an ein völlig reines Produkt. Übermangansaures Kalium ist ebenso anwendbar, aber teurer.

Über das Verfahren von Menzies wird im nächsten Kapitel berichtet werden.

2. Entfernung des Arsens als Arsenchlorür, welches schon bei 125° siedet, also beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigt, lange ehe die Schwefelsäure zum Sieden gekommen ist; man kann dieses Verfahren auch ohne Verdünnung derselben anwenden. Zu diesem Zwecke haben Otto und Löwe Erhitzen der Säure mit Kochsalz vorgeschlagen (Dingl. polyt. Journ. **132**, 205); Graeger, Erhitzen mit Chlorbaryum (ebend. **155**, 236; Wagners Jahresber. f. 1860, S. 174), wobei die Einwirkung nicht so stürmisch sein soll; Buchner empfahl 1845 einen Strom salzsaures Gas in siedende Schwefelsäure einzuleiten, und das salzsaure Gas nachher durch Erhitzen in freier Luft zu verjagen. Bussy und Buignet haben freilich bewiesen, daß man dadurch keine arsenfreie Säure erhält; Buchner führt dies aber (Chem. Zentralbl. 1864, S. 600; Wagners Jahresber. f. 1864, S. 161) darauf zurück, daß eben das Arsen auch als Arsensäure vorhanden sein könne, und behauptet, daß man völlig arsenfreie Säure bekomme, wenn man die Arsensäure in der Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kohle reduziere, was durch die sich dabei entwickelnde schweflige Säure geschieht; dies kann sogar gleichzeitig mit dem Einleiten des salzsauren Gases stattfinden. Wenn Buchners Angabe richtig ist, so erspart sie die höchst lästige Destillation. Nach Schwarz (Breslauer Gewerbebl. 1864, Nr. 7; Wagners Jahresber. f. 1865, S. 232) erhitzt man die Säure längere Zeit mit 1 Proz. Kochsalz und $^1/_4$ Proz. Kohlenstaub unter einem gut ziehenden Schornstein, was auf dasselbe herauskommt und bequemer scheint, aber in der größeren Praxis bedeutende Mißstände mit sich führt; bei verdünnter Säure gelingt der Prozeß nicht vollständig, und beim Einbringen des Kochsalzes in konzentrierte Säure findet leicht Bruch der Gasretorten statt. Nach Tod (Liebigs Jahresber. 1856, S. 292) genügt beim Einleiten von Salzsäure schon Erhitzen auf 130 bis 140°; bei Anwendung von Kochsalz muß aber auf 180 bis 190° erwärmt werden, um das Arsenchlorür auszutreiben. Selmi (Berl. Ber. 1880, S. 206) verdünnt die Säure mit ihrem halben Volum Wasser, setzt etwas Chlorblei zu und destilliert die erste Portion ab, in der sich alles Arsen als $AsCl_3$ vorfindet. Hager (Chem.-Ztg. Rep. 1888, S. 234) wiederholt diesen Vorschlag, mit dem Zusatze, daß der als zweckmäßig vorgeschlagene Zusatz von Chloroform zu gefährlichen Explosionen führen könne.

3. Fällung des Arsens als Schwefelarsen. Dies ist die einzige im fabrikmäßigen Maßstabe ausführbare Operation, bei welcher man zugleich den Vorteil hat, daß neben dem Arsen noch verschiedene andere Verunreinigungen (Blei, Antimon, Selen) gefällt und andere zerstört werden (schweflige Säure, salpetrige Säure, Salpetersäure). Unter allen Umständen muß die Fällung bei nicht zu großer Konzentration der Säure vorgenommen werden; durch zu konzentrierte Schwefelsäure wird der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegt (z. B. nach der Gleichung $3\,H_2S + SO_4H_2 = 4\,H_2O + 4\,S$); man muß also die Säure nur im Zustande von Kammersäure anwenden, wo möglich nicht über 50° B. Wenn das Arsen als Arsen-

säure vorhanden ist, so erfolgt seine Fällung viel langsamer, als wenn er als arsenige Säure existiert.

Man könnte es für das Einfachste halten, den Schwefelwasserstoff sich in der Flüssigkeit selbst erzeugen zu lassen, und wollen wir zuerst die darauf hinzielenden Methoden und Vorschläge betrachten.

a) Fällung mit Schwefelbaryum nach dem Vorschlage von Dupasquier 1845. Dieses Verfahren wurde in Chessy faktisch ausgeführt Hofmann, Reportby the Juries 1862, p. 12), und war auch in den meisten anderen französischen Fabriken, welche überhaupt eine Reinigung der Säure vornehmen, in Gebrauch. Dabei bilden sich Baryumsulfat und Schwefelwasserstoff, welcher im statu nascendi gerade sehr energisch wirkt; auch hat das Verfahren den großen Vorteil, nichts Lösliches in der Säure zurückzulassen. Man hat dagegen eingewendet, daß das Schwefelbaryum rein sein müsse und kein Baryumthiosulfat enthalten dürfe, weil sonst die bekannte Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, mit Ausscheidung von Wasser und Schwefel, vor sich geht; indessen ist dies unbegründet, weil auch das Baryumthiosulfat das Arsen als Schwefelarsen niederschlägt (siehe unten) und erst bei einem Überschusse davon, den man ohnehin vermeiden soll, die obige Reaktion eintreten würde.

Nach Mitteilung von K. F. Stahl geht die Anwendung von Schwefelbaryum sehr gut wie folgt. Man verdünnt die Säure auf 40 bis 42° B., erwärmt auf 80° und läßt eine Schwefelbaryumlösung von 8° B. auf den Boden des Gefäßes fließen, wobei man so manipulieren soll, daß gar kein Schwefelwasserstoff entweicht. Man filtriert dann das Schwefelarsen durch ein Sandfilter, mit einer Unterlage von Quarzbrocken, ab, und kann so auf 0,01 Proz. As kommen. Da aber die Säure beim Stehen im Filter wieder etwas Arsen aufnimmt, so behandelt man sie nochmals mit gasförmigem Schwefelwasserstoff und kommt nun auf 0,005 Proz. As herunter, was man weder mit Schwefelbaryum, noch mit Schwefelwasserstoff für sich allein erreichen soll, sondern nur durch allmähliche Behandlung mit beiden.

b) Schwefeleisen kann man nur in solchen Fällen anwenden, wo der Eisengehalt gar nichts schadet, also z. B. für Säure zum Verzinnen von Eisenblech, zum Verzinken (Galvanisieren) desselben u. s. w. Seine Anwendung ist daher sehr beschränkt.

c) Schwefelnatrium ist viel allgemeinerer Anwendung fähig, obwohl es ebenfalls der Säure einen fremden Bestandteil, Natriumsulfat, zuführt, da dieses für die meisten Verwendungen der Säure unschädlich ist. Man kann es leicht durch Reduktion von Sulfat mit Kohle darstellen und der zu reinigenden Schwefelsäure so lange zusetzen, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Das Filtrieren des Niederschlages erfolgt ganz wie unten ausführlicher beschrieben.

d) Rohes Schwefelcalcium (Sodarückstand) kann genau ebenso wie Schwefelnatrium angewendet werden, mit demselben Nachteil, daß man fremde Substanzen in die Säure einführt.

e) Schwefelammonium wird von Thomson (Engl. Pat. Nr. 6215, 1884) zur Niederschlagung von Arsen und Antimon, und zu gleicher Zeit zur

Zerstörung der salpetrigen Säure in Kammersäure empfohlen. Er filtriert die Säure dann über fein verteiltes Blei.

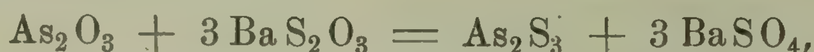
f) Natriumthiosulfat oder Baryumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron oder Baryt) werden sehr empfohlen; das letztere ist zwar natürlich kostspieliger, läßt aber wiederum keinen löslichen Körper in der Säure. Die dabei ins Spiel kommende Reaktion ist folgende:



$$As_2O_3 + 3\,S_2O_3Na_2 = As_2S_3 + 3\,SO_4Na_2.$$

Nach W. Thorn (Dingl. polyt. Journ. **217**, 495) wird das Natriumthiosulfat in mehreren Fabriken tatsächlich angewendet, indem man Kammersäure von 50° B. (53° D.) auf 70 bis 80° erwärmt und mit der erforderlichen Menge des Reagenses in Lösung oder als Pulver gut durchrührt. Das Schwefelarsen scheidet sich in Flocken aus, welche sich bald zusammenballen und auf den Boden des Behälters sinken; man zieht die klare Säure ab und reinigt neue Mengen in demselben Behälter, bis man endlich zu viel Schwefelarsen am Boden hat, worauf man es entfernt und auswäscht. Die Ausführung ist äußerst einfach, und wenn ein Überschuß an dem Reagens vermieden wird, so tritt nur wenig schweflige Säure auf. Der durchschnittliche Arsengehalt der Kammersäure von 50° B. betrug in einer Fabrik vor dem Reinigen 0,098 Proz., nach dem Reinigen 0,004 Proz. Die gereinigte Säure enthält 0,3 bis 0,4 Proz. Natriumsulfat, was für die meisten Fälle ganz unschädlich ist.

In einigen Fällen ist die Anwesenheit des Natriumsulfats in der Säure unangenehm, und natürlich kann man auf diesem Wege nicht die allerstärkste Säure erhalten. Es ist daher vorzuziehen, Baryumthiosulfat anzuwenden, welches leicht erhalten wird, wenn man mäßig konzentrierte Lösungen von Natriumthiosulfat („Antichlor") und Chlorbaryum mischt; das meiste Baryumthiosulfat schlägt sich in kristallinischer Form nieder und wird durch ein Vakuumfilter von der Mutterlauge getrennt. Die zu reinigende Säure wird auf etwa 80° erwärmt und gut umgerührt (was am besten durch Einblasen von Luft geschehen kann); die nötige Menge Baryumthiosulfat wird eingebracht und die Temperatur auf 80 bis 100° gehalten, bis alles Arsen nach folgender Gleichung niedergeschlagen ist:



$$As_2O_3 + 3\,BaS_2O_3 = As_2S_3 + 3\,BaSO_4,$$

wobei also nichts Lösliches in der Flüssigkeit gelassen wird. Der gemischte Schlamm von Schwefelarsen und Baryumsulfat setzt sich schnell ab, wird durch Dekantieren oder Filtration getrennt und ausgewaschen. Wo das Baryumsulfat einen gewissen Wert hat, kann man es leicht durch Kochen des Schlammes mit Kalkmilch wiedergewinnen, wobei das Arsen sich auflöst und aus der Lösung wieder zur Verarbeitung auf gelbes Arsenglas niedergeschlagen werden kann, während das rückständige Baryumsulfat der gewöhnlichen Behandlung auf Chlorbaryum unterzogen wird. Dieses Verfahren wird tatsächlich im großen ausgeführt, kommt aber nicht so billig, wie die Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu stehen und eignet sich nicht so gut zur Reinigung der viel Arsen enthaltenden Säuren.

g) Fällung durch Schwefelwasserstoffgas. Dies ist das im Großen am meisten übliche Verfahren, dessen erste Erwähnung in einem engl. Patente von Hunt, Nr. 1919, von 1853, vorkommt. Die früher zu Oker und Freiberg ausgeübten Prozesse sind in der ersten Auflage dieses Buches, **1**, 437 bis 440, beschrieben und illustriert; vergl. auch Knocke (Dingl. polyt. Journ. **154**, 185; Wagners Jahresb. 1859, S. 145). Hier wollen wir daraus nur die Analysen von Schnedermann für die Säure vor und nach der Reinigung geben:

a) Ungereinigte Säure in 10000 Tln.:

		Arsenige Säure	Bleisulfat
Spez. Gew.	1,832	11,86	3,74
„ „	1,837	13,19	2,85
„ „	1,836	14,21	5,21

b) Nach der Reinigung in 10000 Tln.:

Schwefeltrioxyd	7749,10
Wasser	2243,54
Bleisulfat mit Spuren von Kupfersulfat . .	1,72
Kalium- und Natriumsulfat	1,35
Calciumsulfat	0,58
Ferrosulfat	2,91
Arsenige Säure	0,31
Antimonoxyd	0,49

Die Säure ist völlig frei von Stickstoffverbindungen. Später ist man nach Kerl auf nur 3,15 Tle. arsenige Säure und Antimonoxyd zusammen, und 11,28 Tle. Bleisulfat in 100000 Tln. gekommen.

Freiberger Verfahren. Nach gefälliger Auskunft der königlichen Hüttenverwaltung zu Freiberg enthalten die verhütteten Erze ursprünglich 2 bis 2,5 Proz. Arsen (As), wovon etwa 97 Proz. im Flugstaube bleiben und 3 Proz. in die Kammern gelangen. Die Kammersäure enthält vor der Reinigung meist 0,02, nur ausnahmsweise (1902) bis 0,08 Proz. As; in diesem Zustande wird sie im Gay-Lussacturme und zur Superphosphatfabrikation verwendet. Alle andere Säure wird nach im folgenden genau beschriebenen Verfahren gereinigt und enthält dann nur 0,0002 Proz. As_2O_3.

Ich benutze hierbei hauptsächlich Bodes sehr ausführliche Angaben in Dingl. polyt. Journ. **213**, 25 (Wagners Jahresber. f. 1874, S. 259). Nach der früheren Methode mußte man die Schwefelsäure einer dreimaligen Behandlung unterwerfen, ehe die Fällung genügend war, und die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs in Tontöpfen war auch sehr umständlich. Bei Vergrößerung der Produktion mußte man andere Einrichtungen treffen, wie folgt[1]).

1. Darstellung von Schwefelwasserstoff. Dazu wird ein Rohstein erschmolzen, welcher wesentlich aus FeS besteht, und zugleich das in

[1]) Dieses Verfahren wird wesentlich in derselben Gestalt noch im Jahre 1902 ausgeübt, aber ein davon abweichendes, bisher geheim gehaltenes Verfahren soll in Außig ausgeübt werden.

Fig. 318.

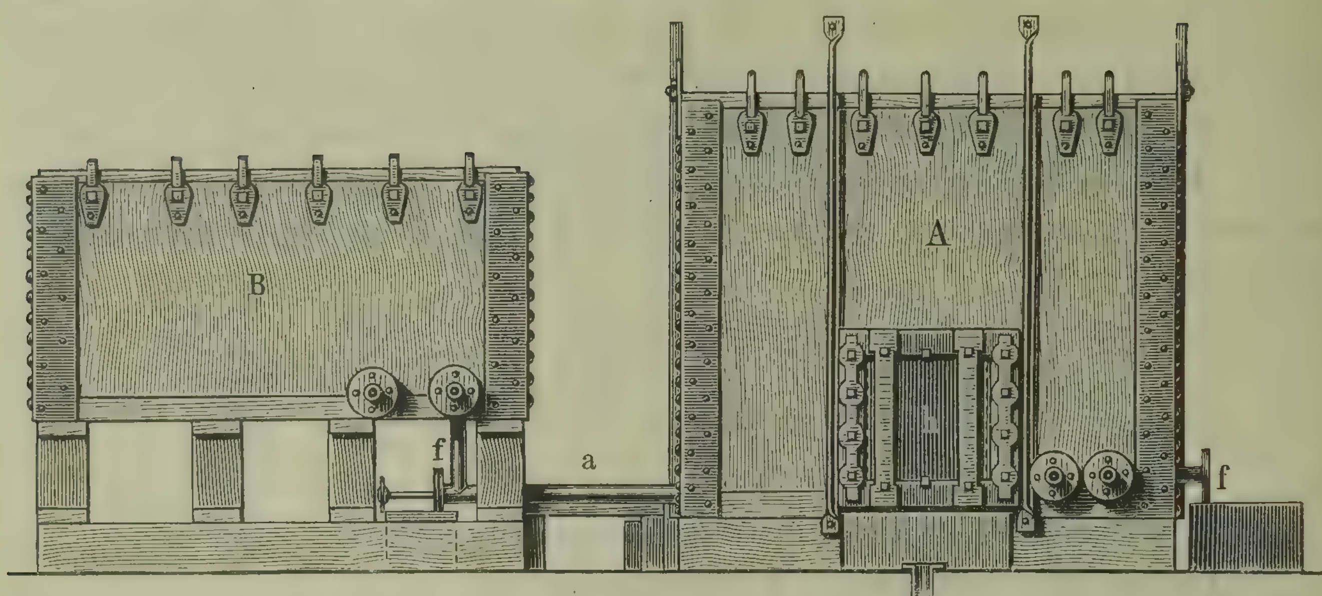


Fig. 319.

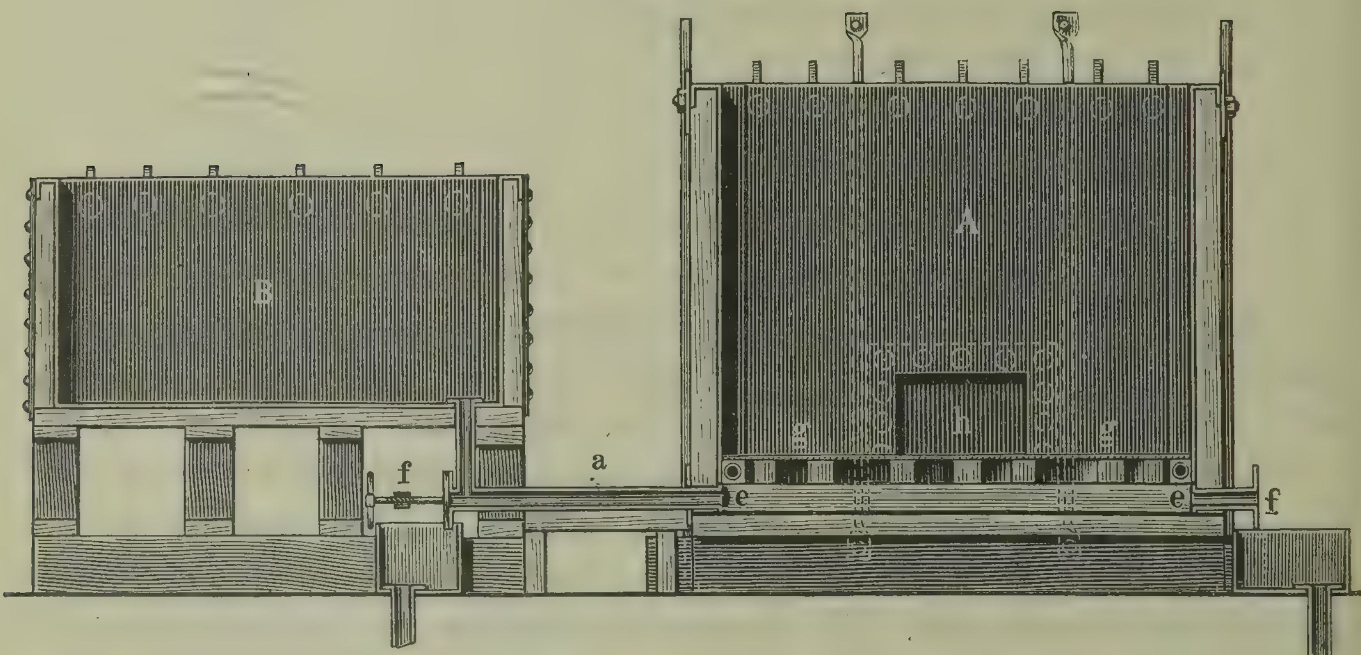
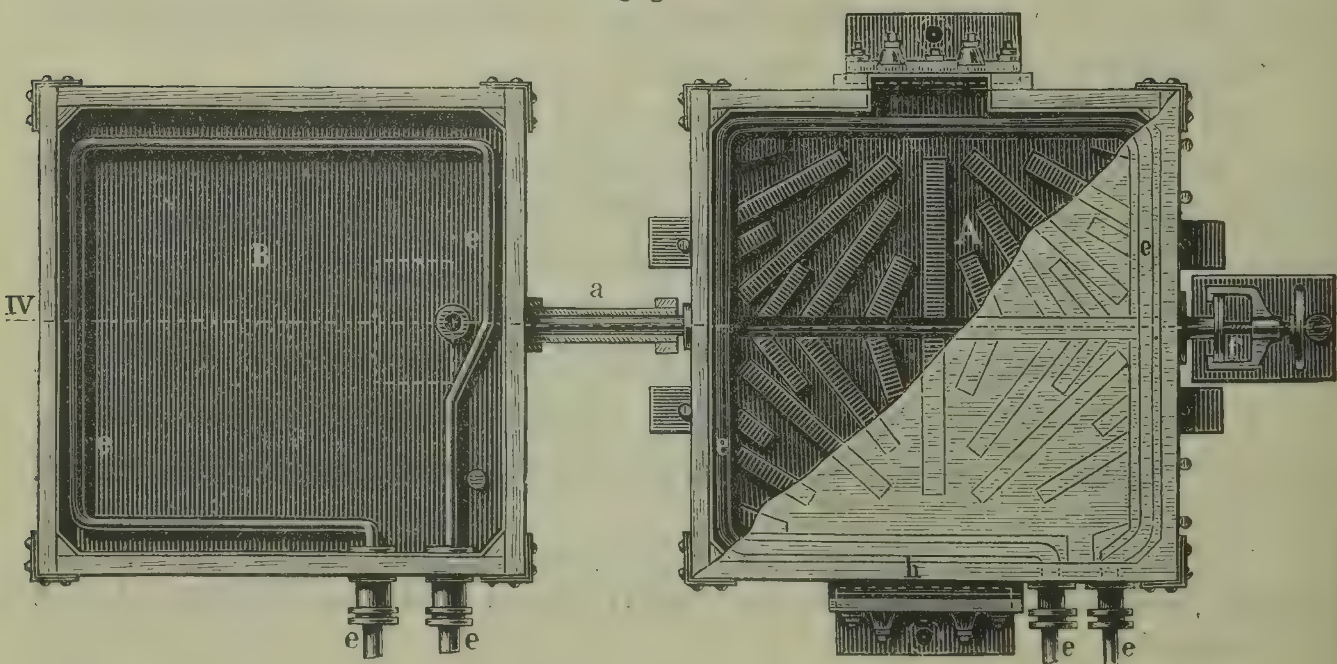
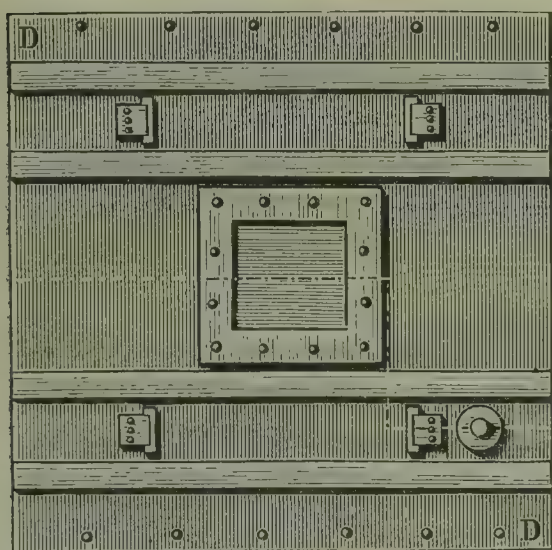


Fig. 320.



den Rohmaterialien enthaltene Silber auf das Dreifache konzentriert. Die Arbeit wurde früher in einem Gebläseschachtofen ausgeführt (vergl. 2. Aufl. d. W., S. 580), jetzt (1902) in einem Flammofen, der in 24 Stunden drei- oder viermal wie folgt beschickt wird: mit 1400 kg Stückkies, 400 kg Bleischlacken (enthaltend 30 Proz. SiO_2) und 150 kg Kalkstein, unter Verbrauch von etwa 4000 kg guter Steinkohlen pro Tag. Das Ausbringen an Rohstein (im wesentlichen aus FeS bestehend) ist durchschnittlich 2500 kg pro Tag.

Fig. 321.



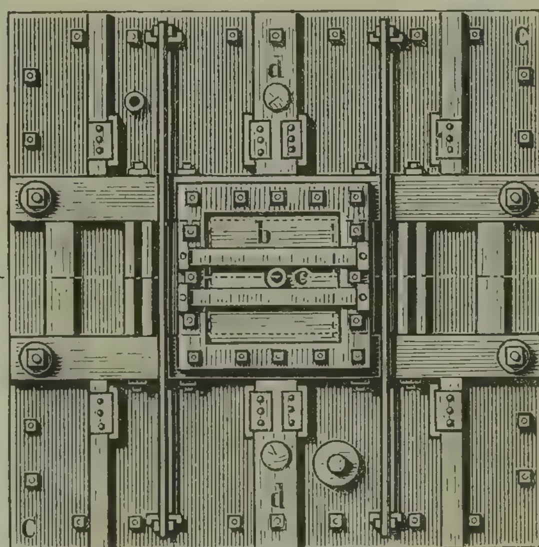


Fig. 322.

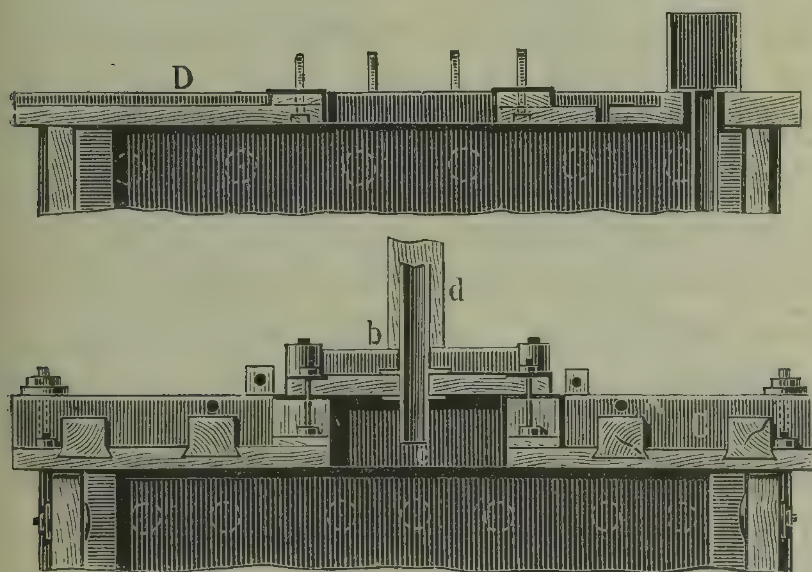


Fig. 323.

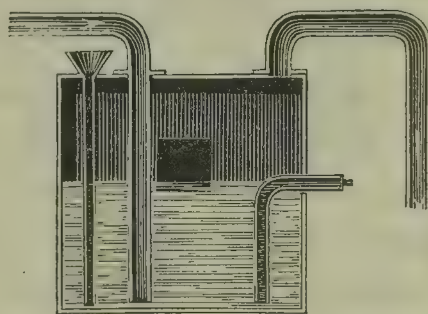
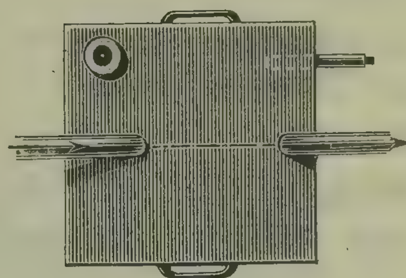


Fig. 324.



Der Rohstein wird in faustgroße Stücke zerschlagen und in die Schwefelwasserstoffentwickler gebracht; diese erhalten 4 bis 5 Tons auf einmal, was 8 bis 10 Wochen vorhält. Dann fügt man schwache Schwefelsäure von 30 bis 40° B. zu (erhalten beim Auswaschen des Schwefelarsens); später geht man auf 20° B. herunter. Jeder Apparat erhält täglich 250 kg Säure von 20° B. Aus 5 Tons Rohstein erhält man 7¼ Tons Eisenvitriol, dessen Gewinnung aus den schwachen Laugen in bekannter Weise erfolgt. Die Schwefelwasserstoffentwickler sind in Fig. 318 bis 324 näher dargestellt. Es sind Holzkästen *A* und *B* aus 59 mm starken Bohlen, mit Blei ausgekleidet,

und durch ein Bleirohr *a* verbunden. Der Kasten *A* (1,699 m im Quadrat, 1,557 m hoch) wird nach Abnahme des Deckels *C* oder durch das Mannloch *b* mit Rohstein beschickt; der Deckel dann durch 30 Schrauben gedichtet, nachdem vorher ein Gummistrang eingelegt ist. Die Schwefelsäure wird durch das Rohr *c* eingefüllt. *B* hat ebenfalls einen Deckel, aber ohne Gummidichtung, da es nur die Eisenvitriollaugen aufzunehmen hat, welche durch den Druck des Gases in den Waschapparaten Fig. 323 und 324 und dem Regulierungsventile hinübergetrieben werden, ganz wie bei den Laboratoriumsapparaten. Der Kasten *A* ist sehr solid armiert, und alle Eisenteile sind überbleit. Dampfrohre *e* verhindern die Bildung von Eisenvitriolkristallen; durch *f* fließen die Laugen ab. Auf dem Boden von *A* wird durch strahlenförmig gestellte Schamottesteine (Fig. 320) ein Rost gebildet, auf welchem ein Bleisieb *g* liegt, und auf dieses kommt der Rohstein. Durch die seitlichen Mannlöcher *h* kann man die silberhaltigen Rückstände auskratzen. Auf je 5 Tons Kammersäure rechnet man durchschnittlich 75 kg Rohstein.

2. Ausfällung des Arsens. Die Kammersäure von 50° B. wird unverdünnt und ohne Erwärmung der Behandlung mit H_2S unterzogen; der Fällapparat reinigt täglich bequem 15 Tons Schwefelsäure in nur einmaliger Behandlung. Er ist in Fig. 325 bis 331 dargestellt und bildet einen viereckigen Turm von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 4,956 m wirksamer Höhe. Er ist in bekannter (im Original ausführlich beschriebener und aus den Figuren ersichtlicher) Weise aus einem Holzgerüste und Blei von 50 kg pro Quadratmeter errichtet. Der Schwefelwasserstoff tritt unten bei *h* ein, die mitgerissene Luft und der Wasserdampf oben aus. Der Turm ist mit 24 Reihen von ∧ förmigen Bleidächern von 142 mm Höhe und Basis, aus Blei von gleicher Stärke wie der Turm, ausgefüllt; die unteren Seiten der Dächer sind ziemlich fein sägezahnförmig ausgeführt (Fig. 330). Durch diese Zacken kann die Säure nicht in Strahlen und Fäden, sondern nur in einzelnen Tropfen herabfallen, welche beim Aufschlag auf das nächst tiefere Dach verspritzen und dem Gase große Oberfläche darbieten. In jeder Reihe befinden sich neun Dächer, so untereinander versetzt, daß der Durchgangsstelle zwischen zwei Dächern immer ein Dachfirst in der nächst tieferen Reihe entspricht. Sie sind 992 mm lang, und beiderseits lose auf überbleite Leisten mit je 24 mm Auflage gelegt; der senkrechte Abstand der Leisten ist 177 mm, der Zwischenraum zwischen den Dachreihen also 35 mm.

Die Säure läuft an der Decke bei *l* durch neun Bleiröhren mit Trichtern und Regulierungshähnen ein, gerade über je einem Bleidache mit hydraulischem Verschluß und Kipptrog, deren Details in Fig. 330 und 331 angegeben sind.

Die Bleidächer dürfen in dem Turme nicht angelötet werden, da es, wenn auch selten, vorkommt, daß sich Klumpen von Schwefelarsen zwischen sie festklemmen. Man kann sie bisweilen durch Einlassen von Dampf abschmelzen und entfernen.

Nach Beobachtungen aus der Praxis möchte ich doch die von Bode angegebene Stärke von 50° B. für die der Reinigung zu unterwerfende Säure für zu hoch halten. Es ist besser, nur auf 48° B. zu gehen, und die Reaktion

durch ein wenig Druck zu befördern, indem man das Gas, welches oben aus dem Turm austritt, durch eine Säule von etwa 100 mm Wasser oder besser Kalkmilch hindurchstreichen läßt, was zugleich eine Kontrolle über die vollständige Zurückhaltung des H_2S ermöglicht.

Fig. 325. Fig. 326.

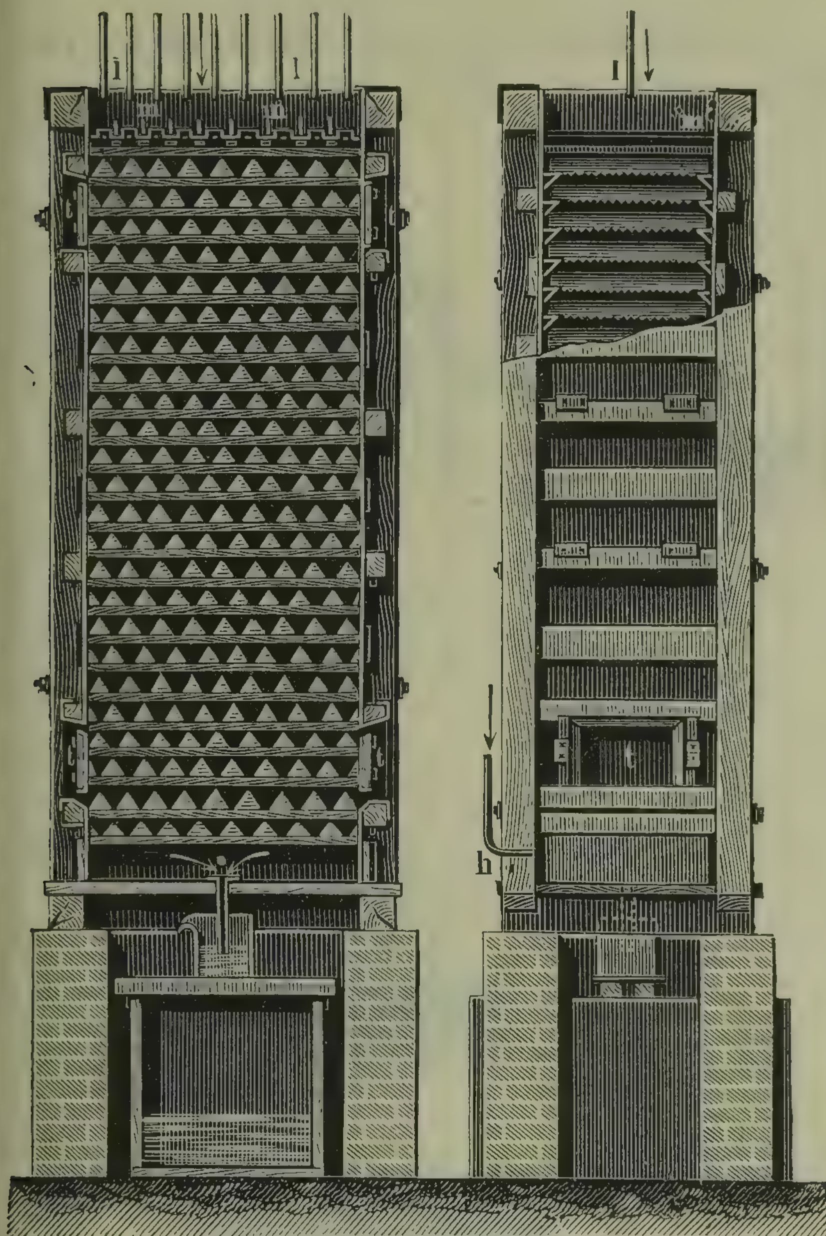


Fig. 327.

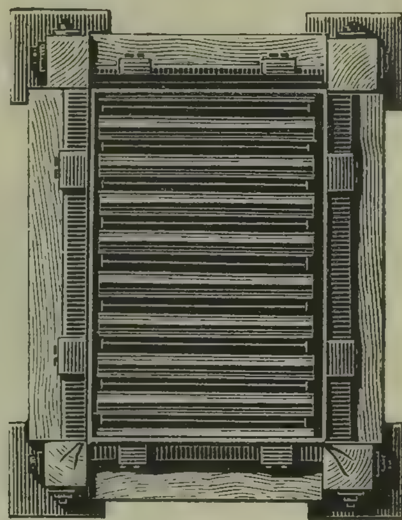


Fig. 328.

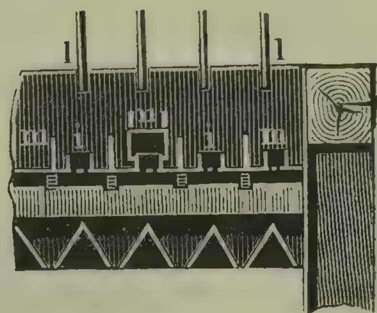


Fig. 329.



Fig. 330.

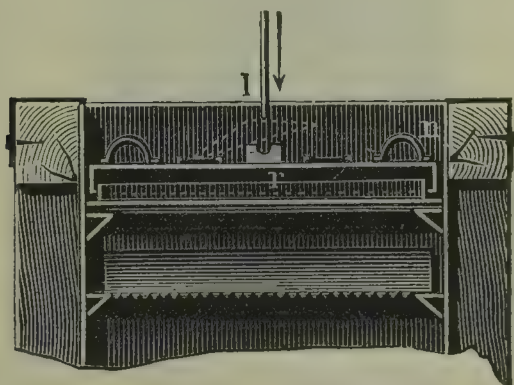
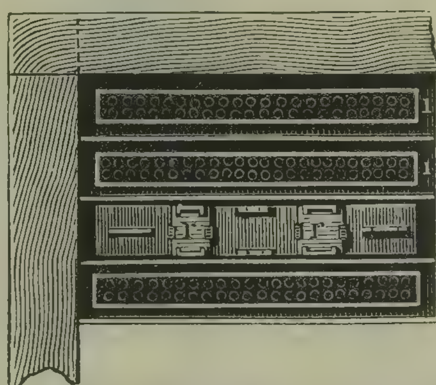


Fig. 331.

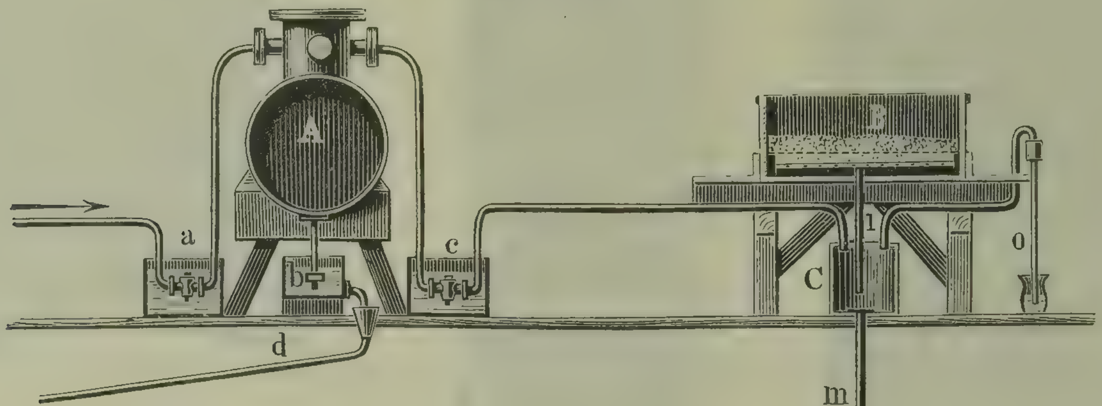


Jedenfalls muß man sich durch Prüfung der unten auslaufenden Säure von deren Arsenfreiheit überzeugen, und falls dies nicht zutrifft, sie nochmals aufpumpen und mit H_2S behandeln. Eine genaue Prüfung kann wie S. 213 erwähnt erfolgen; für Betriebszwecke genügt eine etwa 100 ccm fassende Flasche,

deren Kork ein oben fein ausgezogenes Glasrohr enthält. Man gibt die zu prüfende Säure in ein Stückchen reines Zink hinein, zündet nach Austreibung der Luft das Gas an und läßt die Flamme gegen eine reine Porzellanplatte spielen, auf der auch nach längerer Zeit kein Fleck entstehen sollte. Sehr kleine Spuren von Arsen können dann immer noch in der Säure sein, aber kaum eine schädliche Menge davon.

3. Das Filtrieren und Auswaschen des Schwefelarsens wäre auf gewöhnlichem Wege eine sehr umständliche Arbeit. In Freiberg

Fig. 332.



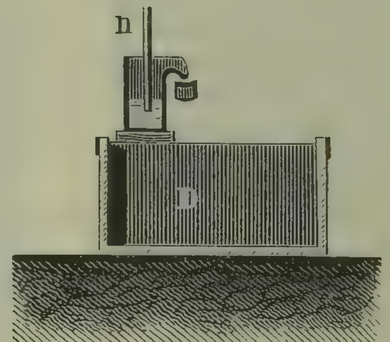


Fig. 334.

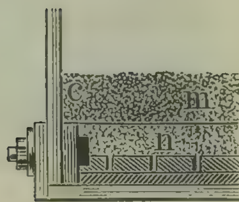
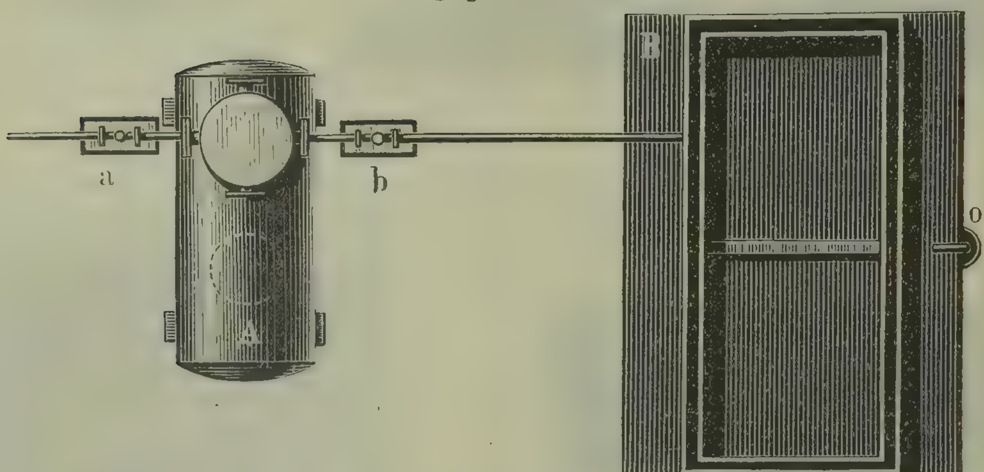


Fig. 333.



benutzt man dazu folgenden Apparat, welcher in Fig. 332 bis 334 dargestellt ist. *A* ist der Vakuumkessel, *B* das Filtrier- und Auswaschgefäß. Der erstere ist ein kleiner, ausrangierter Dampfkessel von 0,566 m Durchmesser und 1,699 m Länge. Durch *a* strömt der Dampf aus einem Dampfkessel ein, durch *b* geht die Luft mit dem Kondensationswasser fort, und der Hahn daselbst wird erst geschlossen, wenn schon einige Minuten Dampf durchgegangen ist. Dann wird

b und darauf a geschlossen, und der Kessel kurze Zeit der Abkühlung überlassen, damit sich der Dampf kondensiere. Dann öffnet man den Hahn c, welcher den Vakuumkessel mit dem Raume unterhalb der Filtrierschicht im Kasten B verbindet. Dieser ist schon vorher mit der zu filtrierenden Säure angefüllt, und deren Niveau wird immer auf gleicher Höhe erhalten, damit in der sonst frei werdenden Schicht von Schwefelarsen keine Risse entstehen, durch welche Luft eintreten und das Vakuum vernichten würde. Durch mehrmaliges Schließen von c, Öffnen von a und b, Verdrängen der Luft durch Dampf und Abkühlen des Kessels A kann man bis auf $^2/_3$ bis $^3/_4$ Atmosphären Überdruck kommen. (Vermutlich würde man mit weniger Dampf und Arbeit auskommen, wenn man eine Luftpumpe anwendete.) Man kann auch mit demselben Vakuumkessel (oder derselben Luftpumpe) eine größere Anzahl von Filtriergefäßen betreiben und diese nach Belieben füllen, auswaschen u. s. w., da der Hahn c es erlaubt, jedes derselben zu isolieren.

Die Filtrierkästen B selbst sind aus 47 mm starken Bohlen, am Boden noch extra durch eine Bohle e (Fig. 334) verstärkt, mit Bleiblech überzogen, von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 0,566 m hoch. Ein doppeltes Pflaster von säurefesten Schamottesteinen läßt eine Rinne, welche mit dem angelöteten Abflußrohre l kommuniziert. Dieses mündet in das Zwischengefäß C, an dessen Deckel Verbindungsröhren mit dem Manometer o und dem Vakuum A, vermittelst c, angebracht sind; m führt die Säure nach dem Ablaufgefäß n; jedoch muß das Rohr mn länger sein als die Höhe einer vom Atmosphärendruck emporgetriebenen Wassersäule, damit die Säure nicht nach c hinüberdringen kann. Über den Schamottesteinen in B liegt eine Schicht n von gepochten Quarzstücken (Fig. 334), unten von Walnußgröße, oben feinere Graupen, darüber ein fein gelochtes Bleiblech und zu oberst eine Schicht m von gepulvertem Schwefelarsen; die ganze Filtrierschicht ist 0,283 m über dem Boden des Gefäßes hoch. Da, wo die Säure einläuft, liegt ein Bleiblech, um die oberste Filtrierschicht nicht zu beschädigen. Alle zwei bis drei Wochen muß man die Schichten n und m und das Sieb aus dem Gefäße entfernen und die Quarzbrocken, sowie das Schwefelarsen in Wasser abspülen. Mehrere Druckkessel und eine kräftige Luftpumpe sind bei der ganzen Einrichtung unumgänglich nötig.

In Oker arbeitet man ganz ähnlich wie in Freiberg (Ztschr. f. das chem. Großgew. **1**, 73 und Bräuning, S. 142), unterzieht übrigens dort nur denjenigen Teil der Säure einer Reinigung, welcher nicht an Großkonsumenten, namentlich an Superphosphatfabriken verkauft wird. Man findet es dort für vorteilhafter, die Säure auf 47 bis 48° B. zu verdünnen, und zur Einleitung der Entwickelung mit Wasserdampf zu erwärmen.

Ein englisches Patent von Mc Kechnie und Gentles (Nr. 3229, 25. August 1877) enthält ganz dasselbe Verfahren, ohne alle wesentlichen Modifikationen.

G. E. Davis teilt mir (1902) folgendes praktisch bewährte Verfahren mit. Man erwärmt den Arsenschlamm bis zum Schmelzpunkte von Paraffin oder Naphthalin, setzt ein wenig dieser Substanzen zu und rührt gut um. Das

Naphthalin kann man später durch Dampf abdestillieren; das Paraffin kann man vom Schwefelarsen z. B. durch Behandlung mit Schwefelammonium trennen.

Leroy W. Mc Cay (Chem. Ind. 1889, S. 371) will die Niederschlagung des Arsens durch H_2S dadurch erleichtern, daß er die Operation unter Druck und mit mechanischem Umrühren ausführt.

Kupfferschläger (Bull. Soc. Chem. 44, 353) verdünnt die Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, behandelt mit SO_2, um die Arsensäure und Salpetersäure zu arseniger und salpetriger Säure zu reduzieren und läßt dann H_2S durchstreichen, um alles As, Pb und Se zu fällen. Diesen Vorschlag wiederholt er ohne alle Abänderung nochmals im Monit. Scient. 1889, p. 1434.

Falding beschreibt in Miner. Ind. 8, 583 folgendes in Amerika gewöhnliche Verfahren. Vor einen „Freiberger Turm" (wie in Fig. 325) kommen eine Anzahl ausgebleite Kästen. Das Schwefelwasserstoffgas wird durch die Säure in den Kästen mittels eines an deren Boden liegenden durchlöcherten Rohres geleitet; der Turm empfängt nur soviel Säure, daß kein H_2S verloren geht. Die Röhren sind in der Art mit den Kästen verbunden, daß jeder derselben als erster oder letzter dienen oder ausgeschaltet werden kann. Nach dem Ausschalten läßt man einen Kasten ruhig stehen, worauf man Dreiviertel der Säure ohne weiteres abziehen kann. Der übrig bleibende Schlamm von As_2S_3 und Säure wird durch Quarzbrocken von abgestufter Korngröße in einem Bleikasten filtriert. [Hierbei muß man also H_2S gegen Druck pumpen, statt die Säure zu pumpen; dafür ist aber die Trennung des Schwefelarsens von der Säure leichter als bei dem Freiberger Turm.]

Eine merkwürdige Beobachtung ist von einer Seite gemacht worden, der ich durchaus persönliches Vertrauen schenken muß, obwohl ich sonst nie etwas derart gehört habe. Wenn man die Behandlung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff so gründlich vornehme, daß wirklich alles Arsen ausgefällt werde [wo also jedenfalls die Säure viel freien H_2S enthält], so kann man sie nicht mehr ohne Gefahr in Bleipfannen eindampfen, weil diese manchmal, aber nicht immer, zerstört werden, wenn die Säure auch nur auf 56° B. angekommen ist. Zuerst bildet sich an der Linie, wo die Säure und die Luft zusammentreffen, ein weißer Rand; dieser frißt dann weiter nach unten und plötzlich zerfällt die Pfanne zu Pulver. Wenn man schon bei den ersten Anzeichen die Pfanne entleert und auswäscht, und sie dann zu weiterer Konzentration an derselben Stelle beläßt, so geht die Zerstörung weiter; man kann sie nur brauchen, wenn man sie an Stelle einer „schwachen Pfanne" setzt. [Diese Beobachtung erinnert an die unter gewissen Umständen eintretende Umwandlung des Zinns in eine graue pulverige Modifikation.] Statt der Eindampfung in Bleipfannen wird man also in solchen Fällen vorteilhafter z. B. einen Keßler-Ofen anwenden, wie im 9. Kapital beschrieben.

Riley & Barnes (Engl. Pat. Nr. 25444, 1901) erhitzen den Arsenschlamm mit konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf 160°, schöpfen den sich bildenden Schwefelschlamm ab, konzentrieren die Lösung und gewinnen daraus beim Abkühlen kristallisiertes Arsensesquioxyd.

Die Darstellung von Schwefelwasserstoff kann man, wo nicht, wie in Freiberg, ein „Stein“ leicht erhältlich, aber eine Sodafabrik in der Nähe ist, in billiger Weise aus Sodarückstand bewirken. Hartmann stellt jenes Gas dar, indem er Pyritofengase durch einen mit glühendem Koks gefüllten Schachtofen leitet. Wenn die Temperatur zu sehr gesunken ist, so unterbricht man den Strom von SO_2 und bläst Luft ein, bis durch Verbrennung von Koks die Hitze wieder gestiegen ist. Oder aber man mischt das unreine Schwefeldioxyd mit den Dämpfen von Kohlenwasserstoffen und läßt das Gemisch durch glühende Retorten streichen (D. R.-P. Nr. 9275).

In einer amerikanischen Fabrik fand ich Schwefelwasserstoff für den vorliegenden Zweck dargestellt durch Zersetzung von speziell dazu fabriziertem Schwefelnatrium mit Schwefelsäure.

Whitehead und Gelstharpe (Engl. Pat. Nr. 18940, 1894) wollen den H_2S zu diesem Zwecke durch verdünnte Salzsäure aus Sodarückstand darstellen. Das hierbei entstehende Gemisch von H_2S, SO_2 [neben H_2S!] und atmosphärischer Luft soll angeblich besser als reiner H_2S wirken. [Dieses Verfahren ist natürlich nicht patentierbar, da die Anwendung von so erzeugtem Schwefelwasserstoff u. a. schon in meinem Handbuche an der oben erwähnten Stelle erwähnt ist; die englische Ausgabe des betreffenden Bandes war sogar schon 1891 erschienen! Auch daß der Sodarückstand zu diesem Zwecke „teilweise oxydiert“ angewendet werden soll, begründet keinen Patentanspruch, da er dies in der Praxis eben immer gewesen ist und sein muß. Aus dem Patente könnte höchstens der von den Erfindern angewendete, in keiner Weise hervorragend günstig konstruierte Apparat übrig bleiben.]

Falls man Schwefeleisen ankaufen muß und die Eisenlösung aus dem Schwefelwasserstoffapparat fortlaufen läßt, wird die Entfernung des Arsens etwa 5 Mk. pro Ton Säure kosten. Dies wird sich ganz bedeutend verringern, wenn man das Schwefeleisen selbst herstellt und die Eisenlösung auf Eisenvitriol ausnützt, und falls man das Schwefelarsen günstig verkaufen kann, so wird vielleicht sogar ein kleiner Gewinn entstehen.

In England wird notorisch (mißbräuchlicherweise) als „brimstone acid“ nicht nur, wie es der Name besagt, Säure aus Rohschwefel, sondern häufig auch solche aus Gasschwefel oder Schwefelkies verkauft, die man mit Schwefelwasserstoff von Arsen befreit hat. Eine solche Säure wird ja auch frei von Stickstoffsäuren, Blei, Selen u. s. w. sein, aber allerdings der Säure aus Rohschwefel gegenüber zuweilen durch Eisengehalt nachstehen.

Für den Gebrauch in Akkumulatoren muß die Schwefelsäure möglichst arsenfrei sein. Arsonval will dies bequemer als durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff dadurch erreichen, daß er 4 bis 5 ccm „Brennöl“ (augenscheinlich ist Rüböl gemeint) auf 1 Liter Schwefelsäure gießt, wodurch sich Glycerinschwefelsäure bildet und alle fremden Stoffe (Arsen, Blei u. s. w.) als Seifen gefällt werden (?). Ebenso verfährt v. Gothard, der vorschreibt, obiges Gemisch zu schütteln, 12 Stunden stehen zu lassen, in Wasser zu gießen und nach dem Erkalten den klebrigen Schaum von der jetzt vollkommen reinen Säure abzuschöpfen (Chem.-Ztg. 1892, S. 163).

Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen.

Schon bei der Reinigung der Schwefelsäure von Arsen ist es angegeben worden, daß dabei auch die Stickstoffsäuren meist gleichzeitig entfernt werden, und zwar immer, wenn die Reinigung durch Schwefelwasserstoff geschieht. In der Mehrzahl der Fabriken tritt freilich eine solche Reinigung von Arsen gar nicht ein; es ist aber für fast sämtliche Verwendungen der Schwefelsäure der geringe Gehalt an Stickstoffverbindungen, welchen die Kammersäure besitzt, so unwesentlich, daß eine Entfernung derselben ganz unnötig ist. In allen Fällen jedoch, wo die Schwefelsäure in Platinapparaten konzentriert werden soll, muß sie möglichst von Säuren des Stickstoffs befreit werden, weil sie, wie wir später sehen werden, im anderen Falle das Platin viel stärker angreift. Es wird, seitdem dies bekannt ist, eine solche Reinigung auch wohl stets unternommen. Dafür sind nun verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

1. Reinigung durch Schwefeldioxyd. Payen hat dazu eine Vorrichtung angegeben, nämlich eine Bedeckung der ersten Konzentrationspfanne mit Scheidewänden, welche das Gas zweimal hin und her zu gehen zwingen, und worin nun Schwefeldioxyd von den Röstöfen zirkuliert. Auch soll man statt dessen eine überwölbte Pfanne anwenden können. Dieser Apparat ist aber sehr ungenügend, um seinen Zweck zu erreichen, weil die Berührung des Schwefeldioxyds mit der Kammersäure zu oberflächlich ist. In wirklich vollkommener Weise kann der Zweck in allen Fabriken erreicht werden, welche mit dem Gloverturme arbeiten; man kann die Säure darin nicht nur vollkommen denitrieren, sondern ihr sogar einen kleinen Gehalt an schwefliger Säure geben, wobei sie das Platin am wenigsten angreift (s. u. Scheurer-Kestners Versuche); leider aber kann man die Gloverturmsäure ihres großen Eisengehaltes wegen meist nicht zur Konzentration in Platin verwenden (vergl. S. 595).

In manchen Fabriken ist hierzu eine kleine Vorkammer bestimmt, in welcher am Boden mehrere an abwechselnden Enden offene Scheidewände angebracht sind, so daß die von der nächsten (großen) Kammer herkommende Säure einen langen Umweg machen muß, ehe sie an der Stelle ankommt, wo sie zum Gebrauch abgezogen wird. Dies geschieht in der Absicht, die Kammersäure vollständig zu denitrieren und sie schweflig zu machen, indem die frischen Röstgase auf diese Säure mit voller Stärke einwirken. Die so behandelte Säure wird dann zur Konzentration in Platinblasen verwendet. Die Entfernung des Salpeters (und zugleich auch des Selens) wird noch vollständiger erreicht, wenn man mittels eines Injektors Röstgase in fein verteilten Strahlen durch die Säure bläst und dann die Ablagerung des Schlammes durch Führung der Säure in langen Kanälen bewirkt.

2. Behandlung mit Schwefel ist von Barruel vorgeschlagen worden. Man wendet ihn als Schwefelblumen an, die man, in Kapseln aus gebranntem Ton gefüllt, in die erste Pfanne einsetzt, in der die Temperatur

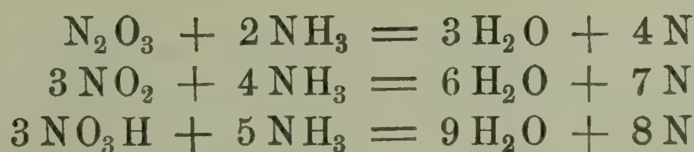
nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels steigt (?) und in der die Schwefelsäure am wasserreichsten ist. Man muß dabei mit Sorgfalt verfahren und besonders darauf achten, daß kein überschüssiger Schwefel in die nachfolgenden Pfannen gelangt, weil starke, heiße Schwefelsäure bekanntlich durch Schwefel zu SO_2 reduziert wird, wobei auf 1 Tl. S $6^1/_8$ Tle. SO_4H_2 verloren gehen. Nach Bode (Gloverturm, S. 3) ist jedoch dieses Verfahren mangelhaft; so lange der Schwefel noch als Pulver vorhanden ist, ist seine Wirkung sehr gering, während das Blei von den Stickstoffsäuren schon angegriffen wird. Später, mit zunehmender Temperatur, schmilzt der Schwefel und gelangt in Tröpfchen an die Oberfläche der heißen Säure, wo er zum größten Teile als SO_2 in die Luft entweicht.

3. Die Anwendung von organischen Substanzen. Oxalsäure nach Löwe ist schon oben, bei der Reinigung von Arsen, angeführt worden. Wackenroder hat Zucker vorgeschlagen. Skey empfiehlt Schütteln mit Holzkohle, jedoch nur für verdünnte Säure (Chem. News **14**, 217).

Olivier wendet etwas Alkohol in den Bleipfannen an (Rapports du Jury international 1876, 7, 35).

Keines dieser Mittel wird in der Großpraxis allgemeiner angewendet.

4. Ammoniumsulfat ist zu dem betreffenden Zwecke von Pelouze vorgeschlagen worden (Ann. Chim. Phys. 77, 52) und hat sich am meisten bewährt. Man kann damit die Schwefelsäure so vollständig von Säuren des Stickstoffs befreien, daß sie sich durch den ersten Tropfen Chamäleonlösung rot färbt. Dabei entweicht Stickstoff nach folgenden Gleichungen:



$$N_2O_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 4N$$
$$3NO_2 + 4NH_3 = 6H_2O + 7N$$
$$3NO_3H + 5NH_3 = 9H_2O + 8N$$

Dieses Mittel wird jetzt allgemein für die zur Konzentration in Platin bestimmte Säure angewendet. Es genügen bei normalem Gange 0,1 bis 0,5 kg davon zur Reinigung von 100 kg Säure. Zuweilen scheint aber der Zusatz von Ammoniumsulfat in einem widersinnigen Überschusse zu geschehen; Gintl (Wagners Jahresber. 1880, S. 259) fand in sogenannter „chemisch reiner Schwefelsäure" einmal 5 Proz. Ammoniak.

Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 706) empfiehlt die Behandlung mit Ammoniumsulfat auch für die zur Erzeugung von Kohlensäure in der Fabrikation von moussierenden Getränken bestimmte Schwefelsäure, da schon eine sehr geringe Menge von salpetriger Säure (0,026 Proz. N_2O_3) bewirkt, daß das Getränk trübe und der Geschmack der zugesetzten Ingweressenz u. dergl. zerstört wird.

Lunge und Abenius (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 609) haben gezeigt, daß salpetrige Säure, d. h. Nitrosylschwefelsäure, durch die dem Verhältnis 1 NH_3 zu 1 Säurestickstoff entsprechende Menge Ammoniak beim Kochen schon in fünf Minuten vollständig zerstört wird, sowohl in 66 grädiger wie in 60 grädiger Schwefelsäure. Dagegen ist Salpetersäure weitaus beständiger und verlangt bei konzentriertester Schwefelsäure halbstündiges

Kochen mit einem Äquivalent von Ammoniumsulfat, bei 60 grädiger Säure aber vielstündiges Kochen mit großem Ammoniaküberschuß. Mithin sollte die Verunreinigung der Schwefelsäure mit Salpetersäure in der Fabrikation unbedingt verhütet werden, wenn die Schwefelsäure in Platingefäßen konzentriert werden soll, in die trotz aller Vorsicht etwas HNO_3 gelangen würde, während man die salpetrige Säure in jedem Stadium schnell und leicht durch Ammoniak entfernen kann.

Reinigung der Schwefelsäure durch spezielle Methoden (Elektrolyse u. s. w.).

Blei, Eisen (und Arsen) soll man durch Elektrolyse entfernen können (Journ. of the Franklin Institute V, 65).

Askenasy (D. P. Nr. 86 977) unterwirft konzentrierte Schwefelsäure einige Zeit der Elektrolyse und läßt die Produkte der letzteren auf die Säure zurückwirken. Darunter befindet sich Ozon, welches die organischen Substanzen und die Salzsäure zerstört, letztere unter Bildung von Chlor. Ferner fein verteilter Schwefel, welcher die Stickstoffsäuren zerstört, und Schwefelwasserstoff, der ebenso wirkt und auch die vorhandenen Metalle niederschlägt. Dies findet nur bei konzentrierter Säure statt. Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur oder wenig darüber ausgeführt, mit Bleielektroden, ohne Diaphragma und unter Bewegung der Flüssigkeit, womit man beginnt, nachdem der Strom einige Zeit in der Ruhe eingewirkt hat. Die Stromdichte sollte 1 bis 2 Amp. pro Quadratdezimeter und die Spannung 6 Volt sein. Nach einigen Stunden ist die Säure farblos; sie wird dann nötigenfalls aufgewärmt, um den Niederschlag zusammenzuballen, oder aber verdünnt und dann filtriert.

Blei wird nach Teed durch Salzsäure entfernt (Eng. Pat. Nr. 17 612, 1887).

Fluorwasserstoff entfernt Nicklès durch Verdünnung der Schwefelsäure mit dem doppelten Volum Wasser und Erwärmung während 15 Stunden, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers.

Gefärbte Säure.

Nörrenberg (Chem. Ind. 1890, S. 363) behauptet, daß die zuweilen bei 60 grädiger Säure des Handels vorkommende rote Färbung durch die Berührung von schwach nitroser Säure mit dem Eisen der Behälter entsteht. Das Eisen wirkt auf die salpetrige Säure, wobei Stickoxyd gebildet wird, das sich in der gleichzeitig entstehenden Eisenvitriollösung mit roter Farbe auflöst. Oxydierende Reagentien heben die Färbung auf, indem das Oxydulsalz dadurch in Oxydsalz und das NO in N_2O_3 übergeht. Vollständig denitrierte Säure nimmt bei Aufbewahrung in eisernen Behältern keine Farbe an; ebenso wenig auch 66 grädige Säure, welche viel weniger auf Eisen wirkt als 60 grädige. Dieselbe Farbe kann in den kleinen Vorkammern auftreten, wo die schweflige Säure vorherrscht und Eisen als Flugstaub zugegen ist, so daß die Bedingungen

zur Entstehung einer Lösung von NO in $FeSO_4$ vorhanden sind. In der Hauptkammer, wo die nitrosen Gase vorherrschen, zeigt sich jene Färbung nie, weil hier das Eisen als Oxydsalz vorhanden sein muß.

Jedenfalls wird die rote Farbe in sehr vielen Fällen nicht durch Eisen oder Stickoxyd (was wohl immer nur temporär wirken kann), sondern durch freies Selen verursacht, das aus seleniger Säure durch das im Gloverturm oder in den Kammern vorhandene Schwefeldioxyd reduziert wird. Um die so gefärbte Säure wieder farblos zu machen, wird meist das Se in SeO_2 zurückverwandelt, indem man ein wenig Salpetersäure zusetzt, wovon man natürlich einen Überschuß braucht, was wieder eine neue Verunreinigung einführt. Le Roy (Mon. scient. 1901, p. 406) zieht daher als Oxydationsmittel eine schwefelsaure Lösung von Kalium- oder Natriumpermanganat bei 50 bis 60° C. vor, wovon 10 g für 1000 kg Säure stets genügt. Wenn eine Rosafarbe übrig bleibt, so zerstört man diese durch Oxalsäure.

Sehr dunkelgefärbt ist der Säureteer, d. h. die bei der Reinigung von Mineralölen entstehende sehr verunreinigte Säure, deren Behandlung im 9. Kapitel beschrieben werden wird. Waring und Breckenridge (U. S. Pat. 643 578) wollen diese Säure durch Zusatz der gerade erforderlichen Menge von Natriumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur reinigen.

Von der Färbung der Säure durch den Koks im Gay-Lussacturm und im Gloverturm ist schon S. 514 und 595 die Rede gewesen.

Darstellung von völlig reiner Schwefelsäure.

Hayes hat vorgeschlagen (Dingl. polyt. Journ. **110**, 104), die aus den Bleipfannen kommende Schwefelsäure von 1,76 Volumgewicht mit genug Salpeter zu versetzen, um den größten Teil aller etwa vorhandenen Salzsäure zu zerstören, sowie die schweflige und arsenige Säure vollständig zu oxydieren, und durch Zusatz von $^1/_{300}$ Ammoniumsulfat die salpetrige Säure u. s. w. wieder zu zerstören; dann bis 1,78 Volumgewicht zu verdampfen, etwas Bleioxyd zuzugeben, in Bleigefäßen abkühlen und klären zu lassen, und die klar abgezogene Säure in flachen Bleigefäßen auf — 18° abzukühlen. Dabei kristallisiert dann das Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ heraus; man dekantiert die Mutterlauge, welche alle Unreinigkeiten enthalten soll, von den Kristallen, wäscht diese mit reiner Säure ab, schmilzt sie (es sind vierseitige Prismen mit oft 25 mm breiten und 32 mm langen Flächen) in reinen Bleikesseln und verwendet sie in diesem Zustande oder konzentriert sie weiter in einer Platinblase. Dieses Verfahren sollte die Rektifikation ersparen, hat aber keinen Erfolg gehabt; es ist umständlich und liefert dabei gar keine reine Säure.

Genau dasselbe Verfahren ist von Tjaden-Möddermann nochmals vorgeschlagen worden (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1882, S. 218; Fischers Jahresber. 1882, S. 260).

Man ist daher nach wie vor zur Darstellung einer ganz reinen Schwefelsäure für pharmazeutische und analytische Zwecke auf eine fraktionierte Destillation angewiesen, verbunden mit solchen Operationen, welche die

flüchtigen Verunreinigungen der Schwefelsäure vorher entfernen oder in nicht flüchtige Verbindungen umwandeln. Es ist schon S. 691 u. 704 die Rede davon gewesen, wie man sowohl die Arsen- als die Stickstoffverbindungen entfernen kann; am besten zerstört man letztere mit schwefelsaurem Ammoniak, und führt die arsenige Säure durch Kaliumchromat in nicht flüchtige Arsensäure über; oder aber man setzt Kochsalz zu und verwirft das erste Destillat, welches alles Arsen als $AsCl_3$ enthält. Sicherer, wegen der Gefahr des Verspritzens, ist es, durch Schwefelwasserstoff sowohl Stickstoffverbindungen als Arsen zu entfernen, aber dann muß man die Säure stark verdünnen. Absolut arsenfrei wird die Säure dadurch nicht; man wendet daher am besten zur Rektifikation wenn möglich nur Säure aus Rohschwefel an. Über die Entfernung von Flußsäure vergl. S. 706.

Die fixen Substanzen, Eisen, Blei, Kupfer u. s. w., bleiben beim Rektifizieren in der Retorte; um die organischen Substanzen zu vermeiden, wechselt man die Vorlage, wenn etwa $^1/_{20}$ der Säure übergegangen ist; man unterbricht dann die Destillation, wenn nur noch $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der Säure im Rückstande ist. Das dazwischen Aufgefangene ist ganz rein.

Die Destillation der Schwefelsäure ist jedoch eine sehr unangenehme und selbst gefährliche Operation wegen des starken Stoßens, welches durch die plötzliche Entwickelung von großen Dampfblasen hervorgerufen und namentlich auch durch das ausgeschiedene Bleisulfat begünstigt wird. Dabei wird die Retorte oft ganz in die Höhe gehoben und beim Zurückfallen auf ihre Unterlage zerschmettert. Man muß also das Stoßen möglichst zu beseitigen suchen, und hat dafür folgende Mittel angewendet.

Schon Berzelius hat vorgeschrieben, die Retorte mehr von der Seite als von unten zu erhitzen, indem man auf den Rost des Ofens einen hinreichend weiten Eisenblechcylinder stellt, so daß der Boden der Retorte eben hineingeht; die Kohlen des Ofens können dann nur die Seiten erhitzen. Dabei kann jedoch der Eisencylinder als Sprengring dienen, und wendet daher A. Müller (Polyt. Zentralbl. 1860, S. 1069) einen Eisenkessel als Kapelle an, auf dessen Boden ein besonderer Eisenring den Retortenboden vor Erhitzung schützt, während der übrige Raum der Kapelle mit feinen Gußeisendrehspänen gefüllt ist. Jedenfalls setzt man die Retorte immer in eine ihrer Größe gerade angemessene Kapelle, welche gewöhnlich mit Sand aufgefüllt wird; an den Boden bringt jedoch Reese (Dingl. polyt. Journ. **155**, 395) Asche als schlechteren Wärmeleiter. Häufig erhitzt man jedoch die Retorte direkt im Feuer, und schützt sie nur durch Asbest oder durch einen Lehmbeschlag, welcher bis über die Wölbung des Halses fortgeht und die Dämpfe vor zu früher Verdichtung schützt.

Jedenfalls müssen die Retorten aus sehr gutem, gleichförmigem und gleich dickem, knotenfreiem Glase und nicht zu groß sein; ihr Hals muß vor Luftzug geschützt werden und muß mitten in die Vorlage reichen, um nicht durch die verdichteten, fast siedend heißen Tropfen die letztere zu sprengen. Ein Verdichten der Fuge zwischen Retorte und Vorlage, oder ein Abkühlen der letzteren ist wegen der Schwerflüchtigkeit der Säure weder nötig noch

rätlich; nur legt man zweckmäßig einen Streifen Asbest zwischen Retortenhals und Vorlage, um letztere vor Überhitzung an der Berührungsstelle zu schützen.

Sehr gewöhnlich vermindert man das Stoßen durch Einbringen von Substanzen, welche eine regelmäßige Dampfentwickelung begünstigen. Dazu eignen sich sehr gut: Platinschnitzel oder Draht, z. B. in Form von Spiralen, Quarzstückchen; Porzellanstückchen; Stückchen von sehr hartem Koks. Pelloggio empfahl, ein weites, unten aber ganz dünn ausgezogenes und fast auf den Boden der Retorte reichendes Glasrohr in ihren Tubulus einzustecken, durch welchen die äußere Luft mit dem Inneren kommunizieren kann (Polyt. Zentralbl. 1868, S. 392); Hager hat aber dieses Mittel geprüft und als unwirksam erkannt. Dittmar leitet durch ein fein ausgezogenes Rohr während der ganzen Destillation einen schwachen Luftstrom ein; dieses Mittel hat sich sehr gut bewährt.

Bei Destillation von etwa 50 kg auf einmal dauert es fünf bis sechs Stunden, ehe bei mäßigem Erhitzen der Inhalt der Retorte ins Sieden kommt; nach 12 Stunden ist $^1/_{20}$ davon abdestilliert und man wechselt jetzt die Vorlage; nach 36 Stunden (vom Anheizen an gerechnet) ist die Säure bis auf $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ abdestilliert, und man hört jetzt auf. Je nachdem man den ersten Vorlagenwechsel etwas früher oder später vorgenommen hat, erhält man mehr oder weniger konzentrierte Säure.

Eine sehr zweckmäßige Methode ist folgende, wobei die Gefahr des Operierens mit so großen Mengen vollständig vermieden wird. Man bedient sich nur einer kleinen Retorte, welche etwa $^1/_2$ bis 1 Liter faßt und mit einem Tubulus versehen ist. Über derselben, etwas seitlich, ist eine beliebig große Flasche mit Glashahn aufgestellt, in welcher sich die zu rektifizierende Schwefelsäure befindet, welche jedoch schon durch vorgängiges Erhitzen von allen flüchtigen Verunreinigungen befreit sein muß. Man setzt nun die Destillation zunächst in der kleinen, etwa halb gefüllten und etwas Platinschnitzel enthaltenden Retorte in Gang, und läßt dann aus der Flasche vermittelst des Glashahnes und eines sehr fein ausgezogenen Rohres kontinuierlich so viel Schwefelsäure in die Retorte laufen, als abdestilliert. So kann man fortfahren, bis sich zu viel fixe Substanzen in der Retorte angehäuft haben.

Man erhält jetzt im Handel reine Schwefelsäure zu viel niedrigerem Preise, als es bei den eben beschriebenen Verfahren möglich wäre. Diese Säure wird aus der beim Konzentrieren in Platinkesseln erhaltenen Destillatsäure dargestellt, welche man in Glasretorten oder besser in einem kleinen Platinkessel bis zu dem nötigen Grade konzentriert. Wenn man durch Konzentration in Eisenretorten oder sonst wie 98 proz. Säure darstellt, so besitzt die Destillatsäure oft schon von vornherein die Stärke gewöhnlicher 66 grädiger Säure, d. h. 93 bis 93,5 Proz. H_2SO_4. Wenn man vorher das Arsen entfernt hatte, so wird diese Destillatsäure so gut wie chemisch rein sein.

Neuntes Kapitel.

Die Konzentration der Schwefelsäure.

So wie die Säure in den Kammern gewonnen wird, also 50 bis höchstens 54° B. stark, ist sie allerdings für viele technische Zwecke schon hinreichend konzentriert, und da, wo in derselben Fabrik die Säure auch zu solchen Zwecken weiter verwendet wird, ist natürlich eine weitere Konzentration derselben völlig außer Frage. Dahin gehört von großen Industriezweigen, welche meist mit eigenen Schwefelsäurefabriken verbunden sind, z. B. die Fabrikation von Superphosphat und von schwefelsaurer Tonerde (konzentriertem Alaun). Selbst zur Fabrikation von Natriumsulfat kann man allenfalls mit 55 grädiger Säure auskommen, wenn auch lange nicht so gut als mit stärkerer, und in der Tat arbeiten manche englische Sodafabriken (früher viel mehr als jetzt) in der Weise, daß sie ohne irgend welchen Konzentrationsapparat bestehen, und nur ihre Kammersäure möglichst stark werden lassen. Dies schließt freilich die Anwendung eines Gay-Lussacturmes aus, und in der Tat hatten jene Fabriken auch keinen solchen. Mit der Einführung des Gloverturmes änderte sich das Verhältnis in der Art, daß die ihn benutzenden Fabriken ohne weiteres ihre sämtliche Säure auf 60 bis 62° B. konzentrieren können, und somit auf demselben Standpunkte anlangen, wie die ihn nicht benutzenden Fabriken durch Eindampfen in Bleipfannen. Da nun aber erstens doch nicht alle Fabriken mit dem Gloverturme arbeiten, und zweitens der letztere nicht für alle Verwendungen der Schwefelsäure sich eignet (vergl. oben S. 595), so müssen die anderweitigen Einrichtungen für Konzentration bis 60° B. gleichfalls beschrieben werden. Namentlich gelten diese noch, wenn man 66 grädige Schwefelsäure darzustellen hat, wozu Gloverturmsäure sich nicht gut eignet.

Beim Sieden von verdünnter Schwefelsäure entweichen Dämpfe, welche nur aus Wasser bestehen und so gut wie keine Schwefelsäure enthalten. Es wird also die rückständige Säure immer konzentrierter werden, ohne wesentlichen Verlust an Schwefelsäure, wenn man nicht über 60° geht. Walter hat gefunden (Bode, Gloverturm, S. 17), daß der Verlust bei der Konzentration in offenen Pfannen bis zu 60° B. nur $^1/_{100}$ Proz. beträgt, also ganz vernachlässigt werden kann. Dabei steigt der Siedepunkt der Kammersäure von 147°

allmählich immer höher, derjenige von 60 grädiger Säure ist schon 200°, von 62 grädiger 215°; darüber hinaus steigt der Siedepunkt sehr schnell, und erreicht schließlich bei 338° einen festen Stand, wobei aber immer noch nicht eigentliche Schwefelsäure, SO_4H_2, sondern eine etwa 1,2 bis 1,5 Proz. Wasser enthaltende Säure zurückbleibt (S. 144). In der Technik geht man fast nie so weit, sondern hört schon auf, wenn die rückständige Säure 66° B., oft nur 65½° B. zeigt. Die Siedepunkte verdünnterer Säuren sind oben S. 163 angeführt.

Die Art und Weise der Konzentration von Schwefelsäure wird in erster Linie durch das Material der dazu anzuwendenden Gefäße bedingt. Aus dem früher Angeführten (S. 175 ff.) geht hervor, daß die Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 60° B. das Blei selbst in der Hitze nur unbedeutend angreift, und so lange es sich nicht um stärkere Säure als 60° B. handelt, wendet man fast immer bleierne Gefäße an, welche den Vorteil darbieten, daß sie in beliebiger Größe angefertigt werden können, und daß, wenn sie mit der Zeit unbrauchbar geworden sind, man sie mit größter Leichtigkeit einschmelzen und das Material von neuem verwenden kann. Über 60° B. hinaus geht man in Bleigefäßen schon nicht gern, wegen der gar zu starken Abnutzung, und über 62° B. hinaus kann die Konzentration überhaupt nicht mehr in Blei vorgenommen werden, schon darum, weil alsdann der Siedepunkt der Säure der Erweichungstemperatur des Bleies zu nahe rückt, und weil auch die Säure das Blei dann in der Hitze übermäßig stark angreift. Die weitere Konzentration muß in Glas oder Platin, oder mit ganz eigentümlichen Apparaten vorgenommen werden, worüber später das Nötige gesagt werden wird.

Die Konzentration der Schwefelsäure bis auf 60° B. beziehentlich 62° B. geschieht also, abgesehen vom Gloverturme, immer in Bleigefäßen (Pfannen), die jedoch in sehr verschiedener Weise ausgeführt werden können. Die Bleipfannen können entweder mit direktem Feuer, und zwar entweder Ober- oder Unterfeuer, oder mit Dampf, oder durch die abgehende Wärme der Kiesöfen geheizt werden. Danach ist auch ihre Konstruktion verschieden, und sie müssen alle einzeln beschrieben werden.

1. Bleipfannen mit Oberfeuerung.

Diese Feuerung ist dann am Platze, wenn es weniger auf eine große Reinheit und namentlich weniger auf das Aussehen der Schwefelsäure ankommt, als auf Ersparnis an Brennmaterial und massenhafte Arbeit. Die Säure wird dabei natürlich durch die Flugasche verunreinigt und durch Ruß immer mehr oder weniger gefärbt, so daß sie in England als „brown vitriol“ bekannt ist; für ihre Verwendung zu Sulfat, zu Superphosphat, zum Trocknen von Gasen und viele andere sind aber diese Verunreinigungen ganz unwesentlich.

Auf der anderen Seite ist die Verdampfung durch Oberfeuer eine sehr günstige und schnelle, weil nicht nur die heißen Gase unmittelbar mit der Säure in Berührung kommen und ihre Wärme derselben viel besser mitteilen können, als wenn sie durch Metallwände davon getrennt sind, sondern auch weil die dabei entstehenden Dämpfe durch den Zug sofort entfernt werden, was nach

alten Erfahrungen ungemein günstig für die Verdampfung ist. Ferner werden die mit Oberfeuer versehenen Pfannen bei zweckmäßiger Konstruktion viel weniger angegriffen, als die von unten geheizten, und namentlich ist die Gefahr des Durchbrennens durch Unvorsichtigkeit der Arbeiter eine viel geringere.

Was den Verlust an Säure beim Verdampfen betrifft, so sind Versuche darüber bei Pfannen mit Oberfeuer nicht bekannt geworden, wahrscheinlich dürfte er etwas größer, als bei von unten geheizten Pfannen sein. Nach Hasenclever (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 504) sollen damals diese „Abdampföfen" an vielen Orten wieder außer Betrieb gesetzt worden sein, weil sehr leicht Überhitzung der Säure eintritt und solche mit den Feuergasen fortgeht. In England hat sich dieser Übelstand neuerdings sehr schlimm gezeigt, wie wir noch sehen werden, wird aber von den Regierungsinspektoren nicht dem Verdampfen, sondern dem mechanischen Fortreißen von Säurenebeln („vesicular form") zugeschrieben.

Die Pfannen mit Oberfeuer eignen sich nach Obigem besonders für größere Soda- und Düngerfabriken, oder zum Verkauf an solche, weniger dagegen für anderweitige Verkaufssäure. Sie waren in England bei weitem allgemeiner verbreitet, als die Unterfeuerpfannen, sind aber da, wo es Glovertürme gibt, überflüssig geworden, außer wo Säure massenhaft zum Trocknen von Gasen verwendet wird, z. B. beim Deaconschen Chlorverfahren, und immer wieder auf 60° zurückgebracht werden muß.

Eine Oberfeuerpfanne von Godin zu Stolberg ist zuerst 1865 beschrieben worden (Annales des mines 1865, p. 344; Wagners Jahresber. f. 1866, S. 114); sie war nur 1,85 m lang, 1,25 m breit und 0,28 m hoch, also nur für ganz kleinen Betrieb berechnet. Eine große Pfanne von der in England gebräuchlichen Konstruktion ist vom Verfasser dieses 1871 beschrieben worden (Dingl. polyt. Journ. **201**, 352).

Vorbemerkt muß werden, daß selbstverständlich jede Pfanne mit Oberfeuer immer vor der direkten Berührung des Bleies mit dem Feuer geschützt, oder wenigstens so gekühlt sein muß, daß das Blei nicht schmelzen kann. Das erste Mittel dazu ist, daß man die Säure in der Pfanne immer auf gleichem Niveau hält, und zwar fast voll, so daß nur ein hinreichend hoher Rand bleibt, um Überkochen zu verhindern. Auch wird die Säure daraus bei irgend rationeller Arbeit nie abgelassen, außer für Reparaturen der Pfanne, sondern da die konzentrierte Säure schwerer ist und auf den Boden sinkt, so wird sie von dort fortwährend abgezogen, und oben fortwährend frische Säure eingelassen, so lange die Konzentration fortgeht. Immerhin muß dann noch der frei bleibende Rand der Pfanne geschützt werden, namentlich an der Feuerbrücke, und in vielen englischen Fabriken fand sich zu diesem Zwecke ein Rohr angelötet, durch welches beständig kaltes Wasser floß. Diese Einrichtung ist jedoch nicht empfehlenswert, weil dabei leicht ein Lecken eintritt, und auch recht viel Wasser verbraucht wird, und folgende Einrichtung ist bei weitem vorzuziehen.

Fig. 335 zeigt eine Vorderansicht, Fig. 336 einen Querschnitt und Fig. 337 einen Grundriß einer Pfanne mit Oberfeuer. Der Feuerraum A (0,60 m × 1,2 m) ist ganz für sich erbaut und steht mit der Pfanne B selbst

nur durch das Gewölbe *a* und durch die auf der Feuerbrücke *b* aufliegenden, 60 cm langen Schamottefliesen *c* in Verbindung; letztere liegen mit 15 cm auf *b* auf, und da der Raum *d* zwischen *A* und *B* 30 cm beträgt, so ragen die

Fig. 335.



Fig. 336.

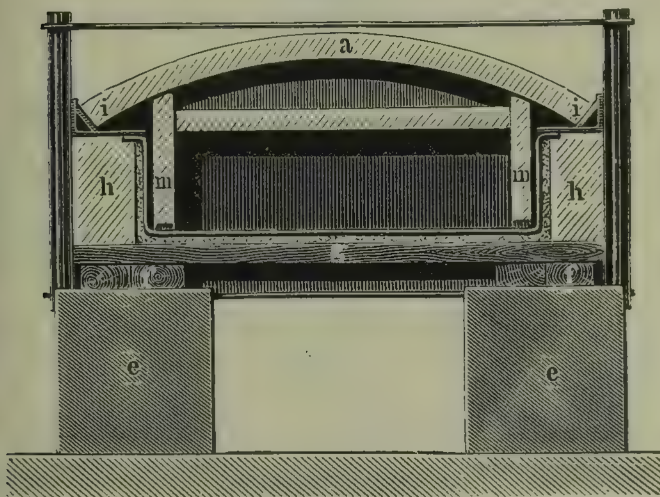


Fig. 338.

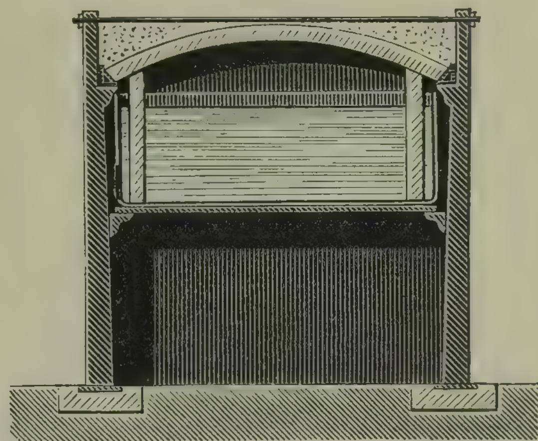
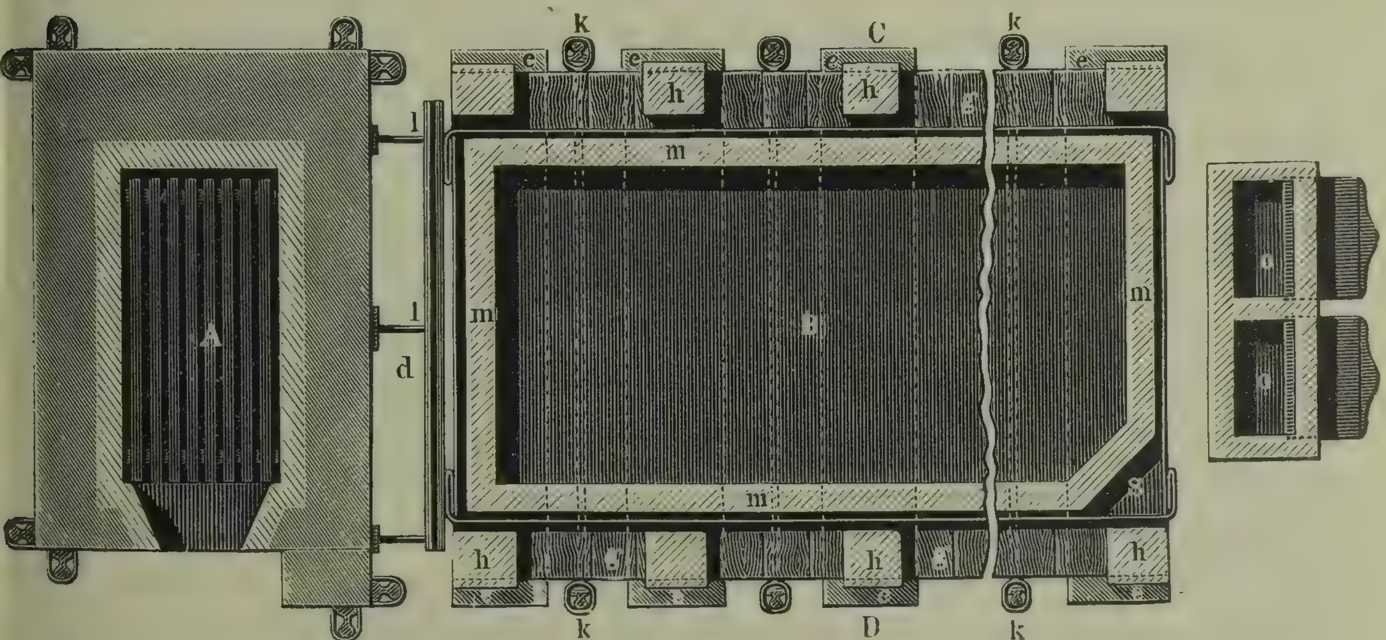


Fig. 337.



Fliesen noch 15 cm nach *B* hinein. Die Feuerung in *A* ist hier als ganz einfacher Planrost gezeichnet, kann aber natürlich in rationeller Weise ausgeführt werden, und ist in einigen Fabriken durch Gasfeuerung ersetzt. Jedenfalls

schützt der Luftkanal bei *d* vor jedem schädlichen Einflusse der Hitze des Feuerraumes selbst auf die Pfanne, und kommt nur deren Flamme in Betracht.

Die Pfanne *B* ist immer aus einer einzigen Bleitafel von mindestens 6 mm Stärke gemacht (zuweilen sogar bis 12 mm), und die Ecken sind nicht durch Ausschneiden, sondern durch Umbiegen hergestellt, wie es Fig. 337 deutlich zeigt. Da Blei von dieser Stärke nicht leicht kalt gebogen werden kann, so macht man längs der vorgezeichneten Biegungsstelle ein Feuer aus Hobelspänen an, natürlich vorsichtig genug, um ein Schmelzen zu vermeiden; das Blei erweicht dabei so sehr, daß es mit Leichtigkeit gebogen werden kann. Die Pfanne ist auf Mauerpfeilern *ee* fundiert, welche ganz frei stehen, so daß der Raum dazwischen und unter der Pfanne stets zugänglich ist. Auf diesen liegen starke hölzerne Längsschwellen *ff* und darauf dann, dicht nebeneinander, als Querschwellen 75 mm starke Bohlen *gg*; diese sind mit einer dünnen Schicht Sand bedeckt, und darauf kommt endlich die Pfanne selbst. Die Pfeiler und Schwellen sind im Grundriß 25 cm auf jeder Seite breiter als die Pfanne selbst und gestatten es, kleine Mauerpfeiler *hh* von $22^1/_2$ cm im Quadrat, das Blei nicht ganz berührend, anzubringen, welche oben durch gußeiserne Querträger *ii* verbunden sind. Diese haben winkelförmigen Querschnitt und dienen als Widerlager für das Gewölbe *a*, welches so ganz unabhängig von der Pfanne getragen wird. Freilich sind die Pfeiler *hh* viel zu schwach, um den Seitendruck des Gewölbes aushalten zu können, und dieses wird in der Tat nur durch die Verankerung *kk* gehalten. Der obere Rand der Bleipfanne ist übrigens rechtwinkelig umgebogen und zwischen den Trägern *ii* und dem Mauerwerke der Pfeiler *hh* festgeklemmt; dadurch wird der Pfanne mehr Steifigkeit verliehen. An der Feuerseite, wo die Pfanne doch am heißesten wird und am ehesten nachgibt, kann man sie durch eiserne Querschienen und Strebestangen *ll* schützen. Eine elegantere, aber etwas teurere Einrichtung ist folgende: statt der Mauerpfeiler *ee* sind gußeiserne Säulen vorhanden, welche etwa in der Mitte ihrer Höhe Konsolen tragen, auf welchen gußeiserne Platten aufliegen, die den Pfannenboden tragen. Dieselben Säulen sind oben durch gußeiserne Querschienen verbunden, welche als Widerlager für das Pfannengewölbe dienen, und schließlich durch Zugstangen zusammengehalten. Fig. 338 wird dies deutlicher machen.

Der eigentliche Schutz der Pfanne gegen die Flamme wird nur durch die trockene Mauer *mm* bewirkt, welche innerhalb der Pfanne rings um ihre Wände herum aus den besten, härtesten, säurefesten Schamottesteinen, oder aus Platten von Steinzeug aufgeführt ist. An den Längsseiten reicht sie bis oben an das Gewölbe; an der Feuerseite nur bis zur Höhe der Pfanne selbst, und trägt dort die übergreifenden Schamotteplatten *c*; an der Fuchsseite sind ähnliche Platten *n*, welche bis zum Fuchs *o* reichen. Die Mauer *mm* steht etwa 25 mm von den Wänden der Pfanne ab und hat unten Lücken, so daß die Säure frei zirkulieren kann. Es ist klar ersichtlich, daß das Feuer nirgends das Blei selbst erreichen kann, und zudem ist die Pfanne auch außen durch Luftkühlung geschützt und kann nirgends zum Schmelzen oder auch nur zum Erweichen kommen. Will man die Seiten der Pfanne vor dem Ausbiegen schützen, so kann man

dies durch gußeiserne Roste tun, welche die Abkühlung des Bleies nicht hindern. Die größte Gefahr eines Ausbiegens besteht immer an der Feuerseite, auf welche man also die größte Aufmerksamkeit verwenden muß. Auf dem Gewölbe sind Mannlöcher *pp* und ein Einfüllrohr angebracht, während die konzentrierte Säure unten aus der von der Mauer und dem Gewölbe frei gelassenen Ecke *s* durch einen Heber kontinuierlich abgezogen wird; noch besser ist ein Überlaufrohr, welches vom Boden der Pfanne ausgeht und über deren Rand weggeht; seine Öffnung kann leicht nach Bedürfnis verengt werden. Für die Schonung der Pfanne ist es am besten, wenn die frische, kalte Säure in den der Feuerbrücke zunächst liegenden Teil einfließt und ihn kühler hält, wogegen dann die konzentrierte Säure vom Boden des entgegengesetzten Endes der Pfanne, also am wenigsten heiß, weggenommen wird. Die Säure ist dann immer noch zu heiß, um direkt verwendet zu werden, und kommt daher in flache bleierne, außen mit Eisenschienen oder losem Holzgerippe verstärkte Kühlschiffe, von denen zu gleicher Zeit immer je eines gefüllt und der Inhalt des anderen verwendet wird; natürlich kann man auch sonstige Kühlvorrichtungen verwenden (vergl. darüber S. 547 ff.). Findet man, daß die Säure nicht hinreichend konzentriert abfließt, so verstärkt man das Feuer, oder verringert den Zufluß von verdünnter Säure, oder beides zugleich.

Die Breite der Pfannen ist durch diejenige des Walzbleies begrenzt, also, wenn man die Seiten mit je 45 cm in Anschlag bringt, etwa 1,5 m. Die Länge ist immer viel bedeutender; selten unter 6 m, aber bis 10 m. Je länger die Pfanne, um so besser wird das Feuer ausgenutzt. Der Verbrauch von Brennmaterial bei diesen Pfannen ist viel geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer. Bode (Gloverturm, S. 18) schätzt ihn auf 10 bis 12 Proz. von der 60 gräd. Säure, jedoch ohne eigene Erfahrungen darin, bei „mittelguter Steinkohle“. In Wirklichkeit ist der Verbrauch viel kleiner. Nach durchaus zuverlässigen Nachrichten kann man mit gut konstruierten Pfannen dieser Art 100 Teile 60 gräd. Säure aus Kammersäure von 51° oder 52° mit einem Aufwande von nur 2 bis 3 Tln. Kohle erzielen. Für Massenkonzentration, z. B. bei der Trocknung von Gasen oder im Hasenclever-Deacon-Verfahren, können nur Oberfeuerpfannen in Betracht kommen. Die Reparaturen sind bei richtiger Anlage der Pfanne erheblich geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer, und die Leistung ist für gleichen Inhalt viel größer; eine Pfanne von 1,5 m Breite auf 10 m Länge war z. B. nach meiner Erfahrung völlig ausreichend, um wöchentlich 80 Tons Säure von 60° B. aus Kammersäure von 52 bis 54° B. zu erhalten.

Solche Pfannen waren dem Verfasser schon 1866 bekannt, wo sie in der von ihm dirigierten englischen Fabrik gebaut wurden, und wurden von ihm in der 1. Aufl. d. W. (1878) beschrieben. Sie scheinen dann gerade in England fast ganz vergessen worden zu sein, denn seitdem die Hasencleversche Verbesserung des Deaconschen Chlorverfahrens (vergl. Bd. III d. W., 2. Aufl., S. 338) in England eingeführt worden ist, wobei solche Pfannen zur Wiedereindampfung der bei der Verarbeitung von nur unreiner Salzsäure verdünnten Schwefelsäure in Gebrauch sind, werden sie in England als „Hasenclever-Pfannen“ bezeichnet. Sie werden meist, statt der Pfeiler *hh*, Fig. 335 bis 337,

mit einem Gußeisengitterwerke zur Verstärkung der Langseiten versehen. Die englischen Alkaliinspektoren erwähnen sie häufig (am meisten im 35. Berichte) als Quelle sehr schlimmer Luftverunreinigung durch fortgerissene Säurenebel. Nach dem 36. Berichte (für 1899, S. 18) soll durch eine sorgfältige Gasfeuerung mit vorgewärmter Sekundärluft dieser Übelstand großenteils vermieden werden. Die Sekundärluft wird in einer genügend großen Verbrennungskammer an einer solchen Stelle eingeführt, daß die entstehende Stichflamme die heiße Säure nicht direkt berührt.

Nach dem 38. Alkali Report (S. 75) hatte sich freilich auch die Gasfeuerung nicht dahin bewährt, daß die Gesamtacidität der bei der Oberfeuerung entweichenden Feuergase verringert worden wäre, weil diese Gase viel zu heiß entwichen. Der Inspektor empfiehlt daher, das „rohe und unwissenschaftliche" Verfahren der gewöhnlichen Oberfeuerpfannen aufzugeben und mit dem Keßlerschen System (vergl. weiter unten) zu vertauschen.

Clough (Wagners Jahresber. f. 1860, S. 173) wollte mit einem ähnlichen Apparate Schwefelsäure sogar auf 1,84 spez. Gewicht konzentrieren, nämlich mit einer inwendig durch Mauerwerk vor der Flamme geschützten und auswendig durch kaltes Wasser abgekühlten Bleipfanne; zu letzterem Zwecke soll sie in einer weiteren Eisenpfanne stehen. E. Kopp machte mit allem Rechte darauf aufmerksam, daß dies schon darum nicht angeht, weil, wenn die Schwefelsäure sich dem Maximum der Konzentration nähert, sie reichliche Dämpfe von Säure ausgibt und dadurch großer Verlust entstehen muß. Storer will das nicht zugeben (Rep. de chim. appl. 3, 48); aber wenigstens in Europa hat man solche Pfannen wohl nie gebaut, und schwerlich auch in Amerika. Wenn man heiße Feuergase zur direkten Konzentration von Schwefelsäure anwenden will, so muß man ganz anders verfahren, wie wir später sehen werden.

2. Bleipfannen mit Unterfeuerung.

Diese Pfannen werden meist in kleineren Dimensionen angelegt, als die eben beschriebenen mit Oberfeuerung; der wesentliche Grund davon ist die verschiedene Abnutzung, welche sie erfahren, je nachdem sie dem Feuer mehr oder weniger ausgesetzt sind; außerdem ist auch die Konzentration in diesem Falle eine sehr regelmäßige, indem man die Pfannen stets in Batterien in solcher Weise aufstellt, daß die schwache Säure in die eine, am Ende der Batterie gelegene Pfanne einfließt und dann immer aus einer Pfanne in die andere überfließt, bis sie endlich aus der am anderen Ende der Batterie gelegenen Pfanne hinreichend konzentriert abfließt, entweder zum sofortigen Gebrauch oder Verkauf, oder zur weiteren Konzentration in Glas- oder Platingefäßen.

Fig. 339.

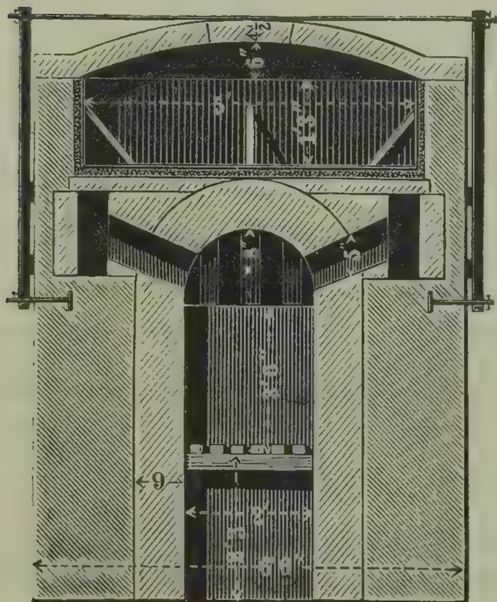


Fig. 340.

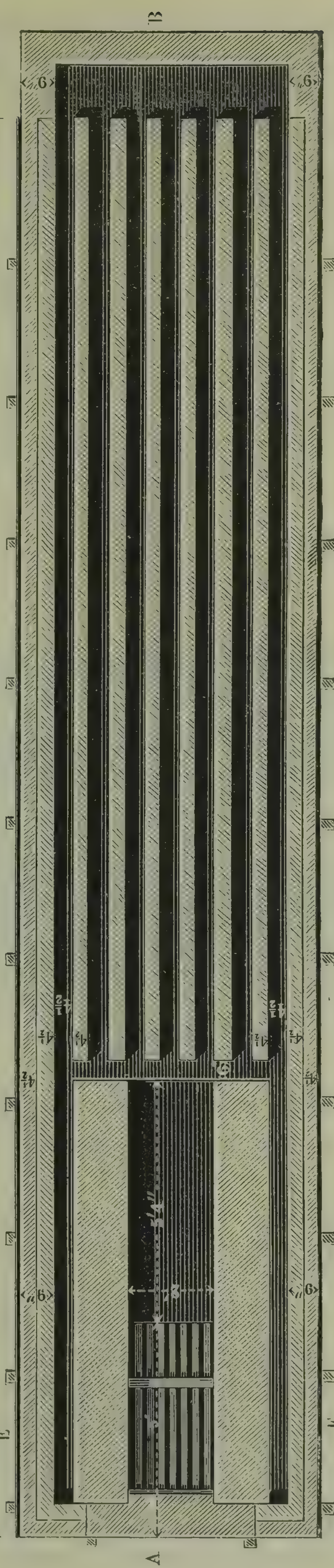
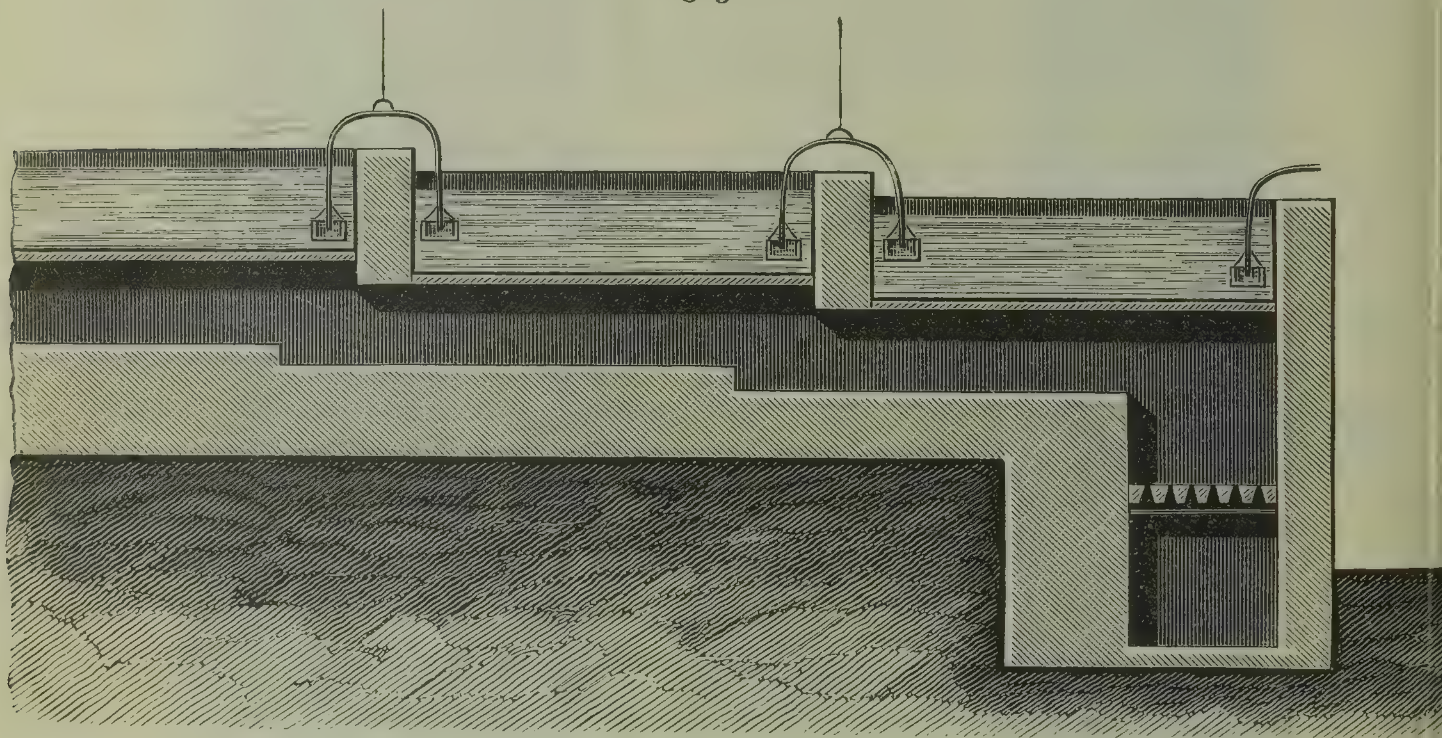


Fig. 341.

Lange Pfannen mit Unterfeuer aus einem Stück (wodurch an Blei gespart wird) sind übrigens nicht ausgeschlossen. Wenigstens in England kommen solche auch vor, und ich habe selbst mit einer solchen längere Zeit gearbeitet. In diesem Falle ist dann der erste, dem Feuer zunächst gelegene Teil durch ein Schutzgewölbe, der größere, hintere Teil des Pfannenbodens aber durch tönerne oder (besser) gußeiserne Platten geschützt, wie Fig. 339, 340 und 341 deutlich zeigen. Über den letzteren befindet sich noch öfters eine dünne Schicht Sand, um dem Pfannenboden die Wärme gleichförmig mitzuteilen; doch muß dies der Wärmeleitung großen Eintrag tun. Die Pfanne ist hier durch eiserne, überbleite Stützen im Inneren abgesteift und mit einem Gewölbe zur Abführung der Dämpfe ins Freie oder in die Kammern bedeckt; letzteres wird meist unterlassen.

Auf dem Kontinent ist es dagegen allgemein gebräuchlich, kleinere Pfannen anzuwenden, von 1,5 bis 2,0 m Länge und Breite und 0,3 bis 0,4 m Tiefe,

Fig. 342.



von denen meist vier bis sechs zu einer Batterie vereinigt sind. Sie werden aus 6 bis 7 mm dickem Bleibleche hergestellt, am besten (vergl. S. 714) durch Aufbiegen der Ränder und Umfalten (nicht Ausschneiden) der Ecken. Zuweilen werden sie auch, und zwar in sehr großer Dicke (20 mm), aus Blei gegossen und dann ohne eiserne Unterlage dem Feuer direkt ausgesetzt; dies ist jedoch in keiner Weise zu empfehlen.

Ihre Aufstellung ist sehr häufig terrassenförmig, jede Pfanne etwa 6 cm tiefer stehend als die vorhergehende, wie es Fig. 342 zeigt; in anderen Fällen aber auf gleichem Niveau; zuweilen ist in diesem Falle ihre Höhe verschieden, und zwar ist die Pfanne, in welche die frische Säure einfließt, die höchste (0,4) und jede folgende Pfanne etwas niedriger, bis die letzte Pfanne, für die konzentrierte Säure, nur 0,3 m Tiefe hat. Jedenfalls wird ein Überfließen der Säure von einem Ende des Systems nach dem anderen hervorgebracht. Bräuning (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuß. Staate 1877,

S. 142, Taf. V) gibt eine Zeichnung der zu Oker fungierenden Pfannen, welche eigentlich nur eine einzige, durch Scheidewände in sieben einzelne Abteilungen in gleicher Höhe und gleichem Niveau getrennte Abteilungen vorstellt. Die Konstruktion bietet nichts Besonderes dar, außer daß das Feuer des Rostes im Zentrum von vorn nach hinten und dann wieder an beiden Seiten von hinten nach vorn zurückgeführt wird.

Zum Überleiten der Säure aus einer Pfanne in die andere dienen oft kontinuierlich wirkende Becherheber, wie das z. B. aus Fig. 342 ersichtlich ist. Da jedoch solche Heber, bei dem sehr langsamen Strome und dem geringen Niveauunterschiede, leicht durch Eintreten von Luftblasen versagen, so sollte man unbedingt außerdem noch einen Überlaufsschnabel von jeder höheren in die tiefere Pfanne haben, um dem Überlaufen über den Pfannenrand vorzubeugen. Noch besser ist es, statt des Hebers die auf der Zeichnung von Bode (s. u.) angewendete Einrichtung zum Überlaufen anzubringen, wobei Ablaufröhren mit in die nächste Pfanne übergreifendem Schnabel in jeder Pfanne angebracht sind, welche die Säure immer vom Boden der Pfanne wegnehmen und in die nächste Pfanne oben abliefern, also gerade so, wie es am rationellsten ist. Jedoch ist diese Einrichtung wegen des Angriffes der Säure auf die Lötstellen vielen Reparaturen ausgesetzt, und ist wohl ganz unnötig, wenn man nur eine ganz flache Säureschicht in den Pfannen hält, wie es später ohnehin empfohlen werden wird; man braucht dann nur einfache Überlaufschnauzen.

In die erste (schwache) Pfanne läuft die Kammersäure in reguliertem Strahl ein, und aus der starken Pfanne ohne besondere Regulierung ab; man muß eben den Einlauf so stellen, daß der Auslauf stark genug bleibt.

Die Pfannen sind immer durch gußeiserne Unterlagen gestützt und vor der unmittelbaren Wirkung des Feuers geschützt; am Feuerende sind diese Gußplatten dicker (5 cm) als weiter unten (2 cm). Häufig wird übrigens die erste Pfanne, unter welcher sich der Feuerherd selbst befindet, durch ein Gewölbe vor der Stichflamme geschützt.

MacDougall (Engl. Pat. Nr. 21 778, 1894) verwendet rostartig durchbrochene Gußplatten mit rautenförmigen Löchern, bei denen nach dem 31. Alkaliberichte (S. 54) ein Ausbeulen der Bleipfanne weniger vorkommen soll. Carulla (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 15) legt zwischen das Blei und die 25 mm dicke Gußplatte ein 7 mm starkes Kupferblech.

Über die Anordnung der Pfannen, was ihre Feuerung betrifft, ist man nicht ganz einig. Früher war am gewöhnlichsten die Anordnung, daß das Feuer unter der stärksten resp. niedrigsten Pfanne angebracht war und von da nach hinten ging, so daß es die schwächste Pfanne mit frischer Säure zuletzt bestrich. Dann herrscht die größte Hitze da, wo sie am meisten nötig ist, weil die Konzentration der stärksten Säure am schwersten und ihr Siedepunkt am höchsten ist, und zweitens kommen die Feuergase zuletzt mit kalter Säure in Berührung, werden also möglichst ausgenutzt. Zugleich kann auch in diesem Falle, bei terrassenförmiger Anordnung der Pfannen, das Feuer, das ja unter der tiefsten Pfanne liegt, eine aufsteigende Richtung annehmen, was ihm am natürlichsten ist. So wird in Stolberg noch heute gearbeitet und dabei 8 Tle. Kohle

gebraucht, um 100 Tle. Säure von 60° B. aus solcher von 50 bis 51° zu erzeugen.

Trotzdem hat die Praxis sich vielfach für die umgekehrte Anordnung entschieden, wobei die Feuerung sich unter der schwächsten Pfanne befindet und die Feuergase die stärkste Pfanne zuletzt bestreichen. In diesem Falle leidet die letztere, welche sonst viel schneller abgenutzt wird, kaum mehr als die anderen Pfannen und die Verdampfung geht immer noch in genügender Weise vor sich, obwohl jedenfalls etwas mehr Brennmaterial verbraucht wird, als bei der früheren, theoretisch rationelleren, aber den speziellen Umständen des Falles weniger gut entsprechenden Anordnung.

Bode gibt die Temperatur und Stärke der Säure bei einem Systeme von sechs Pfannen, wo das Feuer in derselben Richtung wie die Säure ging, und fand sie wie folgt:

	Einlauf	1. Pf.	2. Pf.	3. Pf.	4. Pf.	5. Pf.	6. Pf.	
a	25° C.	112°	150°	160°	148°	145°	143°	Temp.
	51° B.	52°	54°	56°	57 1/2°	59°	60°	Stärke
b	24° C.	110°	145°	156°	145°	142°	142°	Temp.
	51° B.	52°	53 1/2°	55 1/2°	57 1/2°	59°	60°	Stärke.

Er macht darauf aufmerksam, daß hier die dritte Pfanne am heißesten ist (und auch, neben der sechsten, am häufigsten erneuert werden muß), daß also die Feuergase von da ab sehr schlecht ausgenutzt werden. Nach seiner Erfahrung verbrauchte dieses System 20 Tle. und mehr mittelmäßiger Steinkohle auf 100 60 gräd. Schwefelsäure, dagegen bei seiner Anlage, wo das Feuer der Säure entgegenkommt und welche unten dargestellt ist, nur 15 bis 16 Tle. derselben Kohle, im Durchschnitt mehrerer Jahre. Dabei kann man pro 1 qm Pfannenboden etwa 500 kg verstärkte Säure von 60° B. rechnen, auf das ganze gezeichnete Pfannensystem also in 24 Stunden bis 6500 kg Säure.

Bei einem ähnlichen Systeme von vier Pfannen fand Bode:

Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne	4. Pfanne
20° C.	52° C.	78° C.	120° C.	138° C.
50° B.	—	—	—	60° B.,

bei drei Pfannen, durch Abhitze von Kiesöfen erwärmt:

Zulauf (vorgewärmt)	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
70° C.	105° C.	128° C.	147° C.
57° C.	92° C.	106° C.	125° C.
50° B.	—	—	60° B.

Bei drei durch Abhitze eines Platinkessels geheizten Pfannen:

	Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
a	18° C.	86° C.	118° C.	130° C.
	56 1/2° B.	57° B.	57 1/2° B.	58 1/2° B.
b	20° C.	90° C.	120° C.	132° C.
	56° B.	57° B.	57 1/2° B.	58 1/2° B.

Nach Hasenclever (Berl. Ber. 5, 504) arbeitet man überhaupt zweckmäßig in diesen Pfannen mit dem Thermometer, um jeder Gefahr vorzubeugen.

Fig. 343.

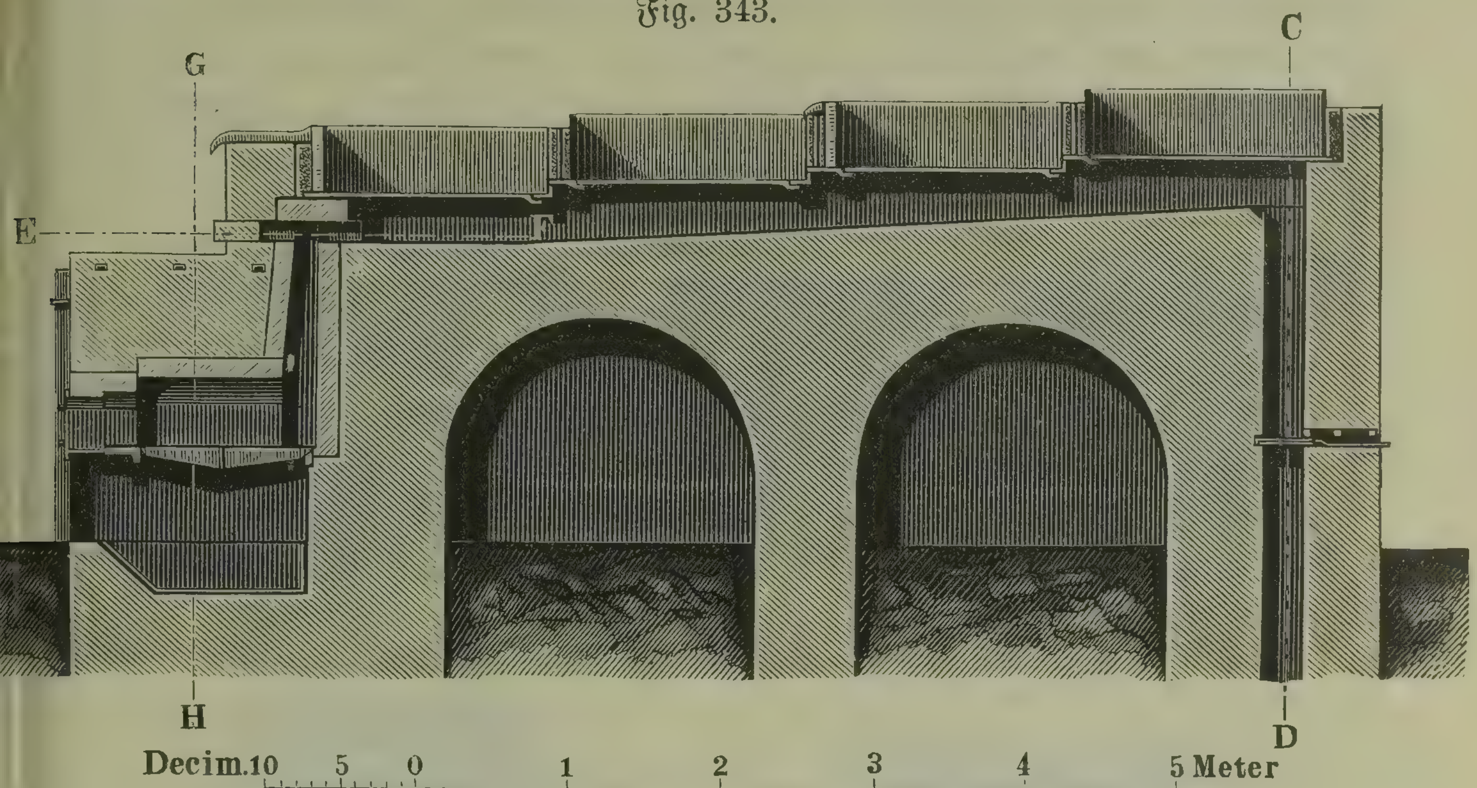


Fig. 344.

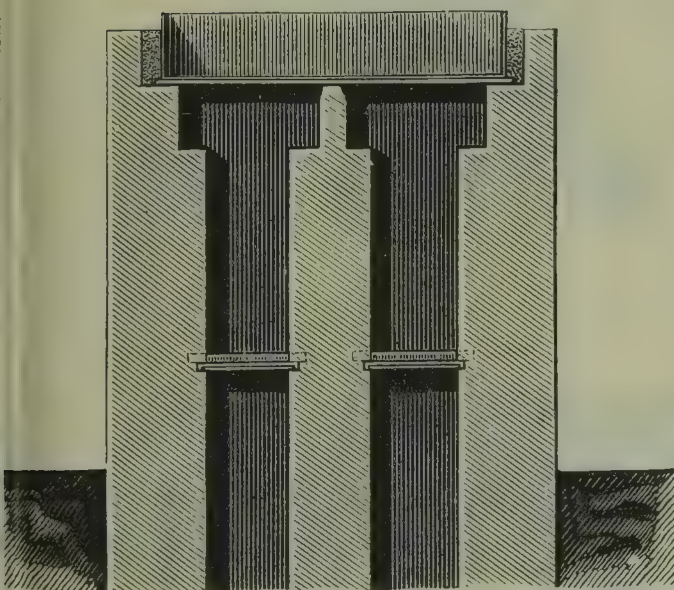


Fig. 346.

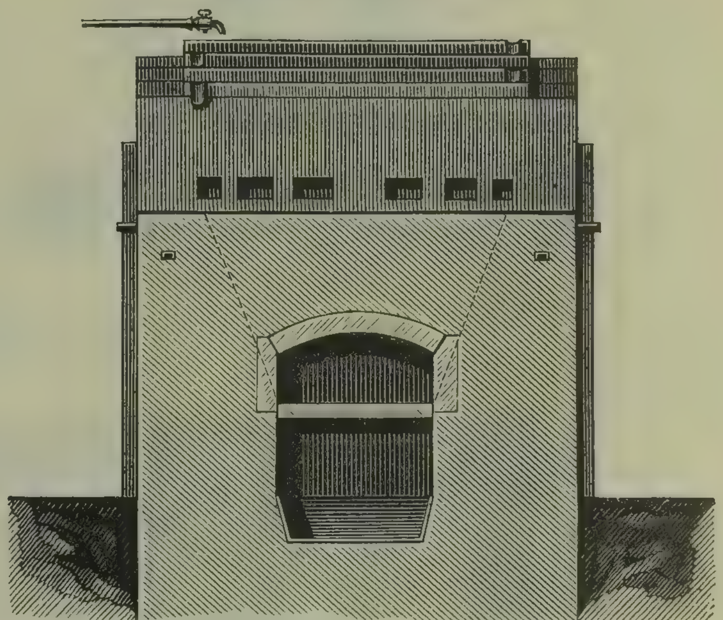
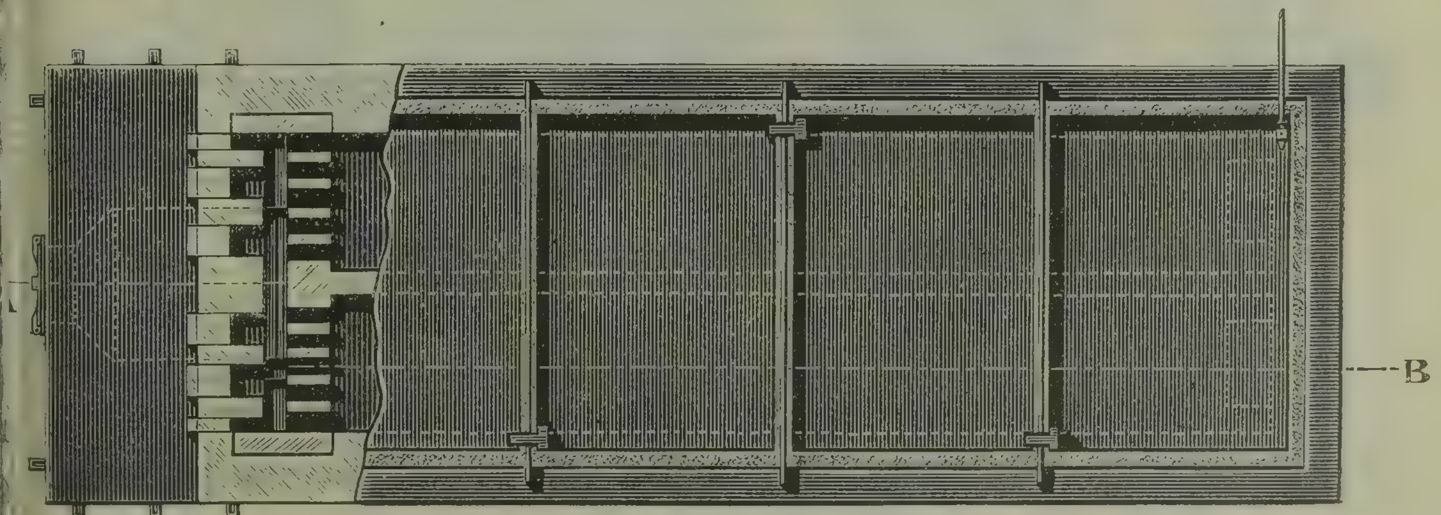


Fig 345.



Die Figuren 343 bis 346 (a. v. S.) geben das eine von Bode gezeichnete und in der Praxis ausgeführte Pfannensystem wieder. Dabei ist sogenannte Vorfeuerung vorhanden, um die erste Pfanne zu schützen. Noch günstiger scheint die ebenfalls von Bode gezeichnete Konstruktion, ohne Vorfeuerung, aber mit Schutzgewölbe, zu wirken, welche in Figuren 347 bis 350 wiedergegeben ist,

Fig. 347.

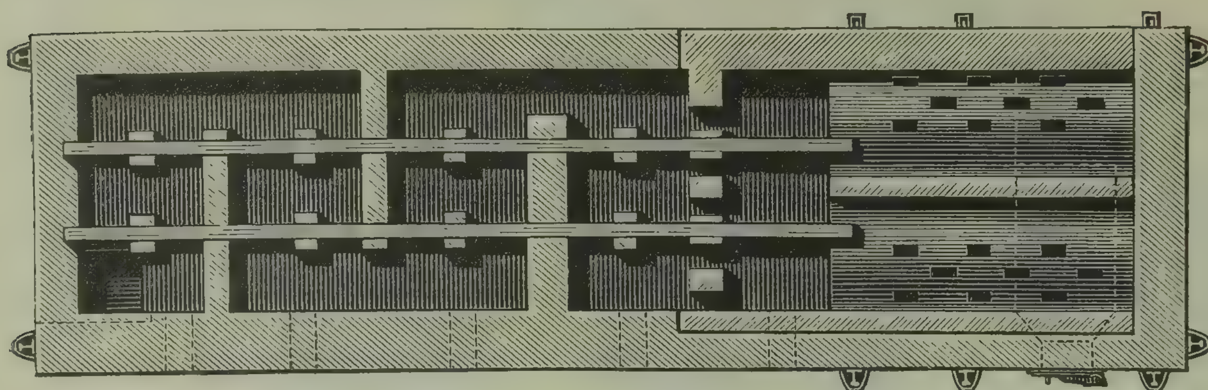


Fig. 348.

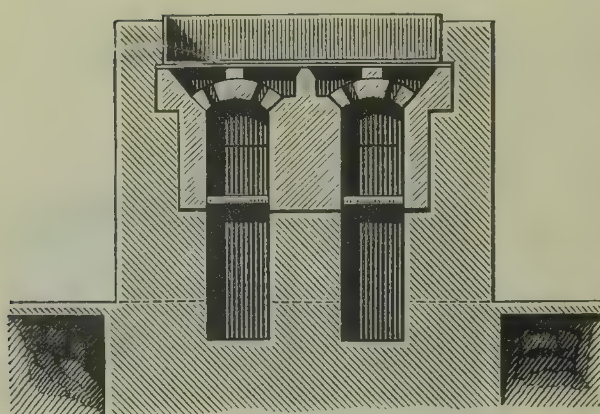


Fig. 349.

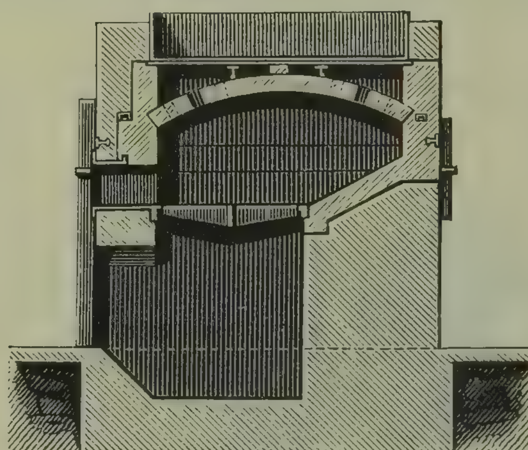
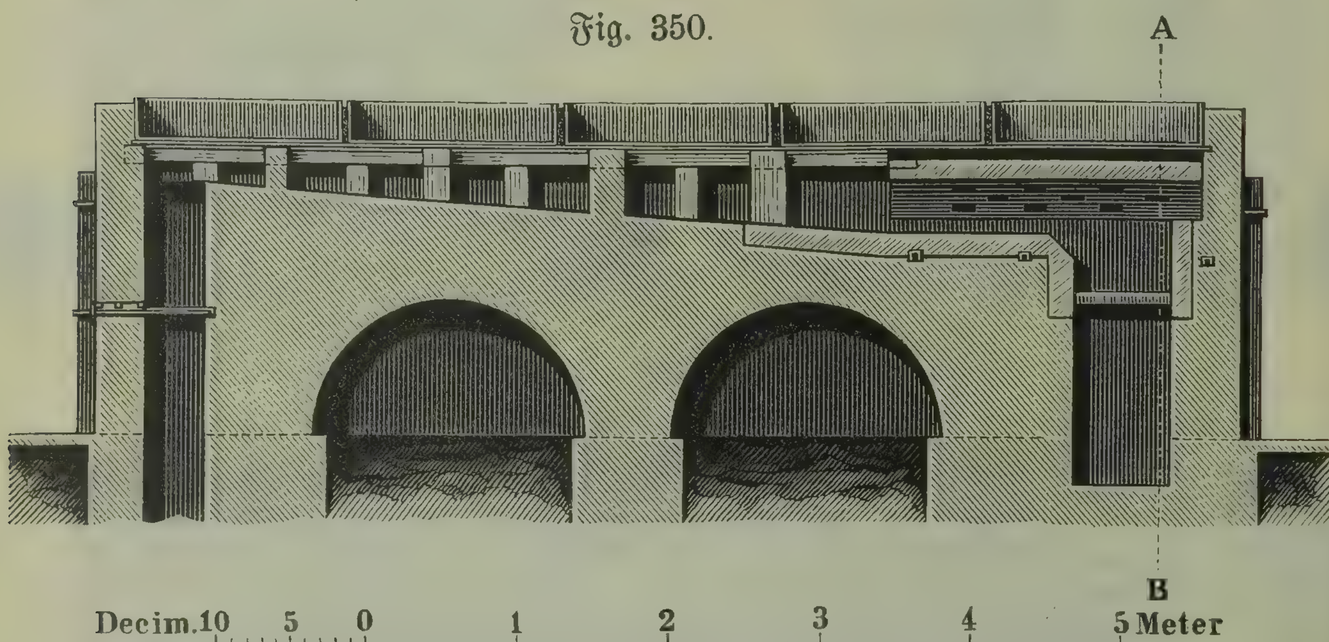


Fig. 350.



und wobei auf 11 qm Pfannenfläche, mit 0,6 qm Rostfläche, in 24 Stunden 5000 kg 60 gräd. Schwefelsäure mit einem Aufwande von 12 bis 14 Proz. schlesischer Steinkohle erhalten werden. Die Figuren 347 und 348 zeigen eine Abänderung der Feuerung, wobei nach Fairbairns System zwei getrennte Roste vorhanden sind; die Feuergewölbe gehen hier bis unter die zweite Pfanne.

In allen diesen Beispielen liegt die Feuerung noch unter der starken Pfanne, während man jetzt meist umgekehrt verfahren würde, wie wir oben gesehen haben.

Nach Scheurer-Kestner (Wurtz, Dict. d. Chemie 3, 159) kann man schon mit vier Pfannen von je 2 m Länge auf 1,2 Breite die Wärme der Feuerung so ausnutzen, daß man in 24 Stunden darin eine Menge von Schwefelsäure, entsprechend 3000 kg SO_4H_2, von 51 auf 62° B. (54 1/2 auf 75° D.), mit einem Aufwande von nur 500 kg Steinkohlen konzentrieren kann.

Man kann nach Bode (Gloverturm, S. 16) die Anlagekosten einer Konzentration mit Unterfeuer nach den Figuren 343 bis 346 auf 3000 Mark, die Kosten für Abnutzung und Instandhaltung des Apparates auf 12 Proz. des Neuwertes setzen, und jährlich auf 280 bis 300 Betriebstage rechnen, so daß die Kosten der Abdampfung per 50 kg 60 gräd. Säure (= 71° D.) sich folgendermaßen stellen:

7 1/2 kg Steinkohle à 70 Pf. für 50 kg . .	10,50 Pf.
Lohn	6,00 „
Abnutzung und Instandhaltung	1,25 „
zusammen	17,75 Pf.

In vier aus der Praxis entnommenen Beispielen kamen die Kosten auf 13,72 bis 16,04 Pf.

Junge (Sächs. Jahrb. f. Bergbau u. Hüttenw. 1892; Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 61) beschreibt die in Freiberg vorhandenen Unterfeuerpfannen. Sie sind 2 m lang, 1 m breit, 25 cm tief, ruhen auf 2 cm starken Gußeisenplatten und stehen terrassenförmig übereinander, wobei die Feuerung sich unter der tiefsten (starken) Pfanne befindet und die Säure zuerst in die oberste einläuft. Sie liefern stets ein vollgrädiges Produkt, und mit viel weniger Kohlenverbrauch als die Dampfpfannen, nämlich nur 16 Pf. pro Meterzentner gegenüber 25 Pf. Ein Übelstand ist aber die rasche Abnutzung der ersten, der größten Hitze ausgesetzten Pfanne [die oben S. 720 als die richtige hingestellte Anordnung, wobei das Feuer zuerst unter die schwächste Pfanne geht, eben zur Vermeidung der Abnutzung, wird von Junge gar nicht erwähnt]. Zuweilen tritt eine plötzliche Zersetzung des Pfannenbodens ein, aus noch nicht aufgeklärten Ursachen [diese Aufklärung ist von mir und Schmid schon gleichzeitig mit Junges Veröffentlichung in der S. 176 angeführten Arbeit ziemlich genügend gegeben]. Bei normalem Betriebe läuft die 60grädige Säure schon mit 200° C. ab. Sehr gut bewährte sich eine Anlage, bei der die Feuerung sich unter einer, durch eine Mauerzunge noch geschützten Platinschale mit wassergekühlter Haube befindet, die dabei sehr wenig leidet; dann erst geht das Feuer unter die Bleipfannen, welche nunmehr nicht über 160° C. kommen und die Säure mit 58° B. an die Platinschale abgeben. Das plötzliche Durchgehen der ersten Pfanne kommt jetzt nicht mehr vor[1]); vielmehr zeigt sich nach 15 bis

[1]) Dies stimmt sehr gut zu den Versuchen von Schmid und mir, da jetzt die kritische Temperatur nicht mehr erreicht wird. Man vergleiche übrigens auch, was S. 702 über die plötzliche Zerstörung von Bleipfannen infolge von zu weit getriebener Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoff gesagt ist.

20 Wochen eine kleine Undichtheit, welche leicht zu erkennen ist und es gestattet, die Säure abzuziehen, ehe Unheil geschieht. Man muß jetzt die erste Pfanne drei- bis viermal im Jahre, die zweite alle zwei bis drei Jahre, die übrigen alle fünf Jahre erneuern, was jedesmal zwölf Stunden dauert und wenig kostet. Dieses System ist sehr zu empfehlen; die Anlagekosten, einschließlich der Platinschale, sind ungefähr dieselben wie diejenigen der Dampfkonzentration, einschließlich des Dampfkessels, der erforderliche Raum viel kleiner, die Betriebssicherheit ebenso groß; der Aufwand an Brennmaterial ist viel geringer und das Produkt, im Gegensatz zu der Dampfkonzentration, stets gleichmäßig und hochgradig.

Die Zeitzer Eisengießerei (D. R.-P. Nr. 99768) verwendet einen Hartbleicylinder, der inwendig durch Feuergase (?) geheizt ist und außen mit einer Anzahl von Hartbleischalen in der Art umgeben ist, daß die Säure immer aus einer Schale in die andere fließt.

Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 73689) will die Konzentration in Blei weiter als gewöhnlich treiben, indem er den Angriff der Säure auf das Blei des Gefäßes durch Sättigung der Säure mit Bleisulfat hindert, von dem ein Überschuß hineingegeben und durch mechanische Mittel umgerührt erhalten wird. Der größte Teil des aufgelösten Bleisulfats scheidet sich bei der Abkühlung ab und kann immer wieder von neuem benutzt werden.

Bleipfannen für höhere Konzentration im Vakuum werden später beschrieben werden.

3. Bleipfannen mit Feuerung durch abgehende Hitze.

Wenn in einer Fabrik Platinapparate zur Darstellung von Säure von 1,84 spez. Gew. vorhanden sind, so kann das Feuer unter diesen nie so vollständig ausgenutzt werden, daß man die Abhitze nicht noch zur Heizung von Bleipfannen mit verwenden könnte, und in der Tat geschieht dies auch fast allgemein.

Einer allgemeineren Anwendung fähig und quantitativ viel wirksamer ist die Benutzung der abgehenden Hitze von Kiesöfen und Schwefelöfen, zur Verstärkung der Kammersäure. Wo kein Gloverturm vorhanden ist, welcher diese abgehende Hitze in anderer und allerdings noch vorteilhafterer Weise zu Nutze macht, scheint dieses Verfahren sicher das rationellste, da auch hier dieselbe Operation, welche die Verstärkung der Schwefelsäure bewirkt, zugleich eine andere nützliche Funktion ausübt, nämlich die Abkühlung der Ofengase, ehe sie in die Bleikammer gehen. Die hier in Anwendung kommenden Pfannen sind im allgemeinen ganz ebenso gebaut, wie diejenigen für Konzentration mit direktem Unterfeuer. Sie sind meistens auf den Kiesöfen selbst angebracht, wo wo sie freilich nicht direkt oder nur durch eine Eisenplatte geschützt über dem brennenden Erze liegen dürfen, sondern durch ein Ziegelgewölbe davon getrennt sein müssen. In anderen Fällen läuft über den Kiesöfen erst ein, zugleich als Staubkammer dienender, breiter Gaskanal, und erst auf diesem befinden sich die Säurepfannen (siehe z. B. Malétras Ofen, Fig 91 und 92, S. 290). In anderen Fällen, wo man besorgt, die Pfannen möchten in die Pyritöfen

lecken, bringt man sie nicht über diesen, sondern erst auf der Verlängerung des Gaskanals an; Hasenclever (Hofmanns Bericht **1**, 186) rät sogar, gleich noch einen zweiten Gaskanal anzulegen, den man bei Reparaturen der Pfannen benutzen kann. Man wird freilich die Hitze der Röstgase dabei nicht so gut ausnutzen können, als wenn die Pfannen direkt auf den Öfen stehen, und man kann auch im letzteren Falle irgend welcher Gefahr des Einlaufens dadurch vorbeugen, daß man die Eisenplatten, auf welchen die Pfannen ruhen, mit einem Rande und einem Ausflußrohre versieht (Bode, Gloverturm, S. 90), also ganz, wie

Fig. 351.

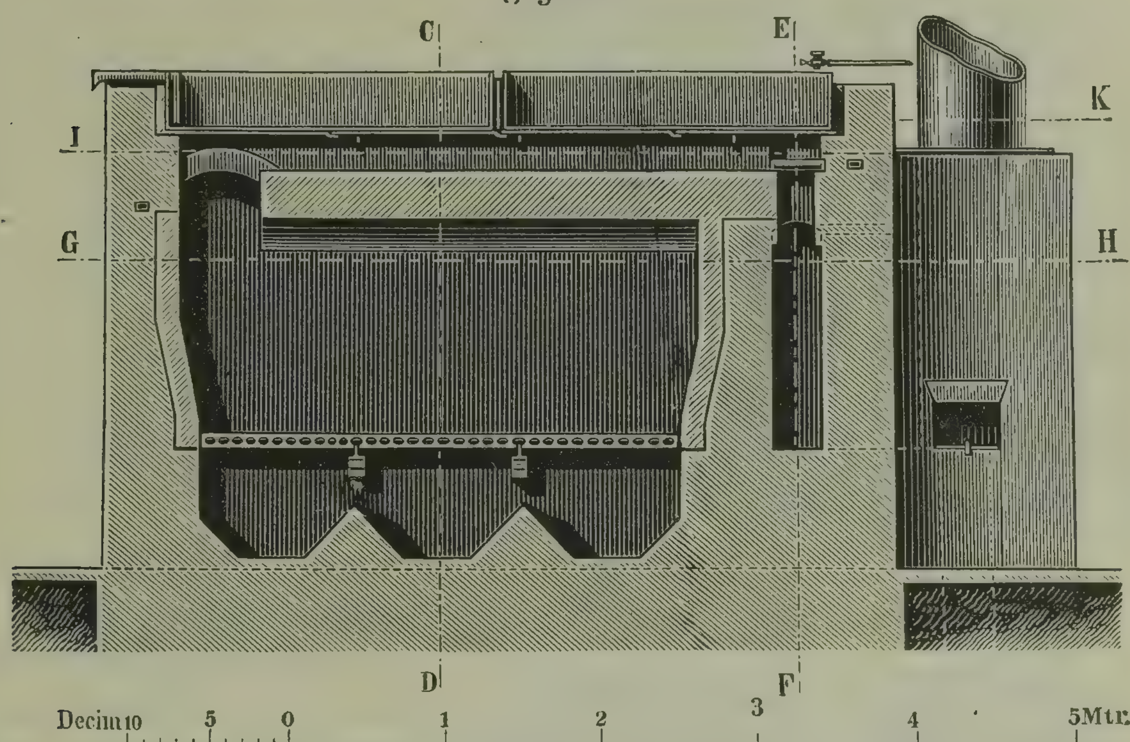
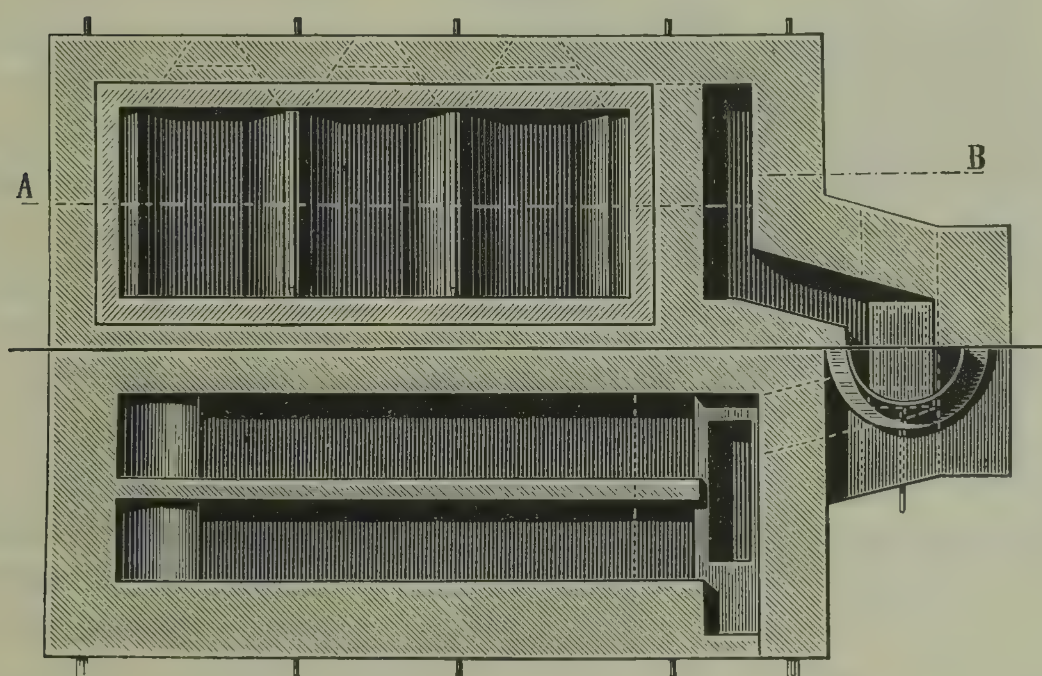


Fig. 352.



dies S. 449 für die Salpeteröfen für das Natriumbisulfat beschrieben worden ist. Aber auf der anderen Seite hat man z. B. in Oker (nach Bräuning) bemerkt, daß durch die auf den Roftöfen angebrachten Pfannen, wenigstens bei schwefelärmeren Erzen, den Öfen mehr Wärme entzogen wird, als es für den guten Verlauf des Röstprozesses zulässig ist, und sie sind deshalb dort abgeschafft worden.

Während man an einigen Orten mit Hilfe solcher Pfannen über den Kiesöfen sämtliche Kammersäure von 50 oder 52 bis 60° B. konzentriert, kann man dies an anderen Orten nicht tun und muß doch noch etwas Kohlen zur Vervollständigung der Konzentration aufwenden.

In den Figuren 351 bis 357 ist eine von Bode wirklich ausgeführte Anlage dargestellt, welche zugleich die von ihm angewendeten Pyritöfen zeigt. Sie gehört zu einem Kammersysteme von 1120 cbm, und jeder Ofen erhält im Mittel täglich 800 kg Schwefelkies von Altenhunden, etwa 42 Proz. Schwefel enthaltend. Die Röstfläche eines Ofens hat 3,2 qm Oberfläche; die Roststäbe sind elliptisch, 74 × 40 mm, einzeln drehbar; das Gewölbe 1,31 m über dem Roste, mit $17^1/_2$ cm Sprung. Die Zeichnungen zeigen, wie man jeden der beiden Öfen für sich absperren kann. Die Pfannen sind von Blei, 1,91 × 1,28 × 0,355 m, aus Blech von 40,6 kg pro 1 qm. Sie geben in 24 Stunden bei 1500 kg Kiesverbrauch im ganzen 2250 kg 60grädige Säure, also 250 kg mehr, als die Kammer in gleicher Zeit produzieren kann; aber da man zugleich 750 bis 900 kg täglich für den Gay-Lussacturm einzudampfen hat, so entsteht aus obiger Mehrleistung keine Unbequemlichkeit. Man setzte bei diesen Öfen jedes Jahr drei neue Pfannen ein, indem man nie wartete, bis eine Pfanne nahe am Durchbrennen war, sondern sie erneuerte, ehe noch das Blech zu dünn geworden ist; dies ist überhaupt unbedingt zu empfehlen. Übrigens betrifft die Erneuerung immer nur die Pfannen für starke Säure; diejenigen für schwache Säure leiden fast gar nicht. Man macht deshalb zweckmäßig die Pfannen für starke Säure von vornherein aus sehr starkem Blei (bis 13 mm oder 150 kg pro 1 qm), wo sie dann bis zwei Jahre lang gehen.

Fig. 353.

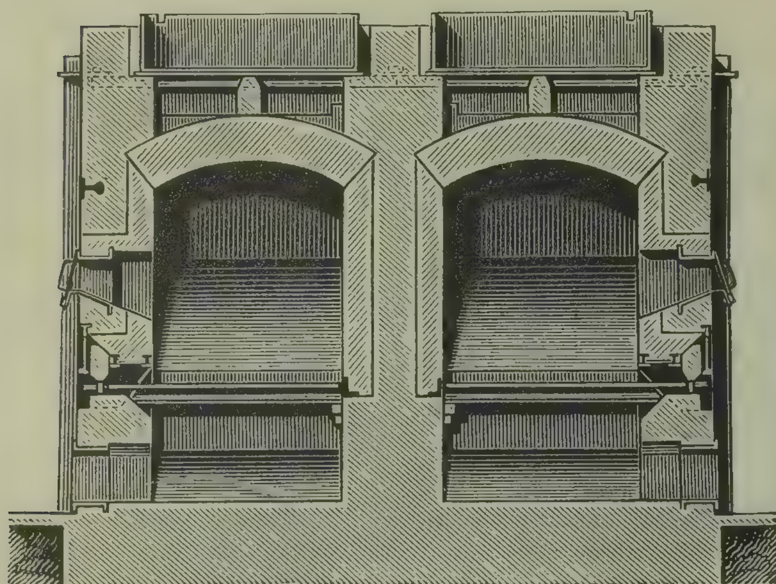
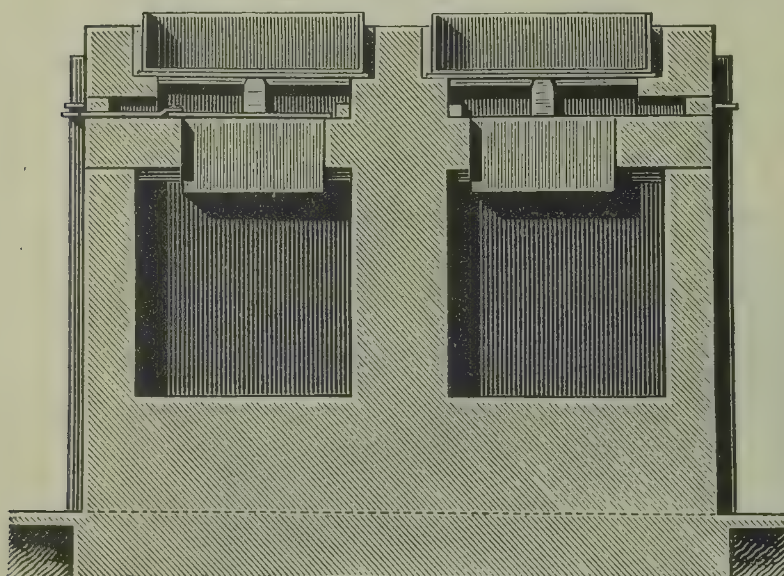


Fig. 354.



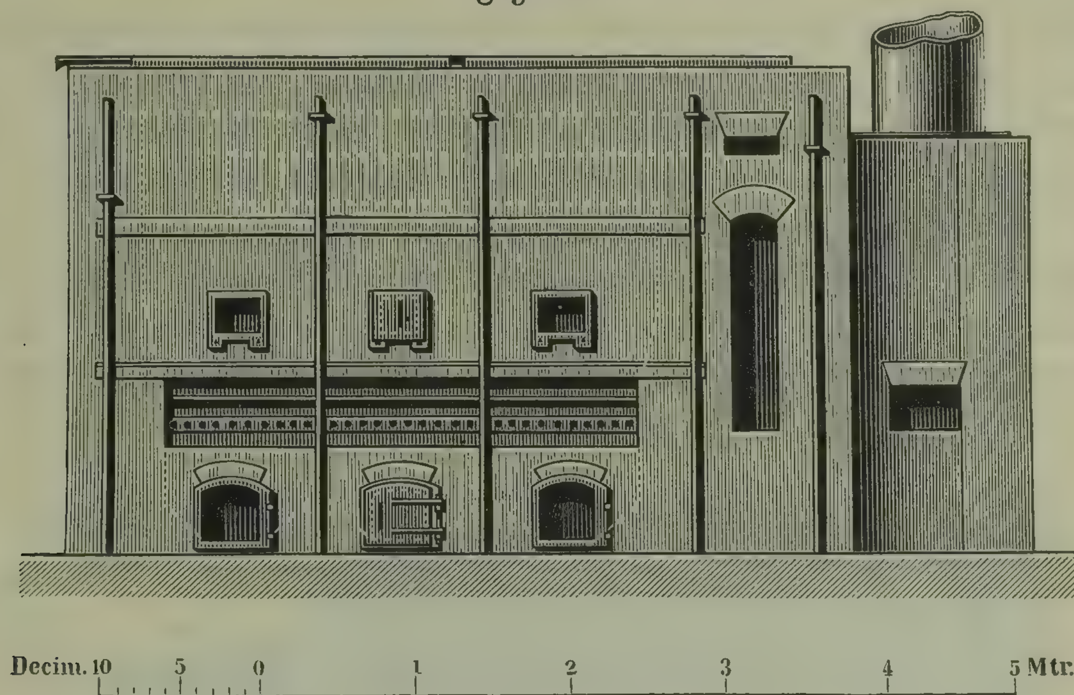
Bode beschreibt a. a. O. auch noch eine Reihe anderer Anlagen und gibt deren Leistungen an; auch Beschreibung und Zeichnung eines Schwefelofens mit Abdampfpfanne.

Die Kosten der Konzentration belaufen sich in diesem Falle nur auf einen

geringen Anteil an dem Lohne der Ofenarbeiter und auf diejenigen der Pfannenerneuerung; Bode berechnet sie in dem konkreten Falle der oben gezeichneten Anlage auf 2,2 Pf. pro 50 kg 60 grädiger Säure und schlägt sie für andere, weniger günstige Fälle auf 3 bis 5 Pf. pro 50 kg an.

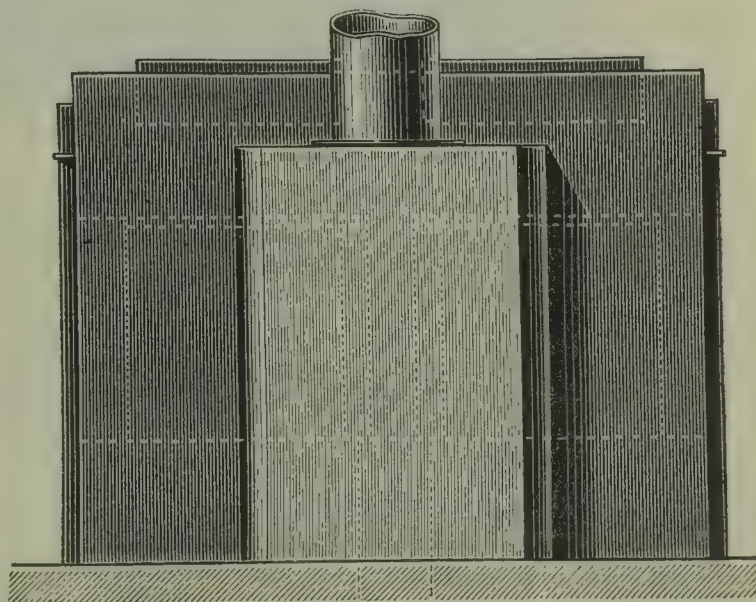
Verschiedene Fabrikanten und Direktoren, darunter solche von großer Erfahrung, sind der Meinung, daß es nicht rationell sei, die Säure oben auf den

Fig. 355.



Kiesöfen zu konzentrieren, da die durch Lecke entstehenden Unannehmlichkeiten und fortwährenden Reparaturen die Kosten der Eindampfung durch eine besondere Feuerung mehr als aufwögen. Dem muß ich aber entgegensetzen, daß ich eine erhebliche Zahl von Fabriken kenne, wo auf den Kiesöfen Säurepfannen angebracht sind, und wo diese Anordnung schon seit vielen Jahren (in einem speziellen Falle kann ich von fast 30 Jahren reden) ohne irgend welche Schwierigkeiten im Gange ist. Dies ist ein vollgiltiger Beweis, daß die durch Lecken der Pfannen verursachten Unannehmlichkeiten vermieden werden können, wenn man die Pfannen richtig anlegt, und ferner dafür sorgt, daß keine tiefe Säureschicht in ihnen stehen bleibt. Wo die Pfannen nicht direkt auf den Öfen selbst, sondern auf dem Gaskanale (der selbst wieder auf dem Ofen befindlich sein kann) stehen, wo ihr Boden gehörig durch Gußeisenplatten geschützt ist, und wo man nur eine niedrige Säureschicht (10 bis 15 cm) in ihnen verweilen läßt, da halten sie sich so lange, wie man will. Man kann sogar sagen, daß diese

Fig. 356.

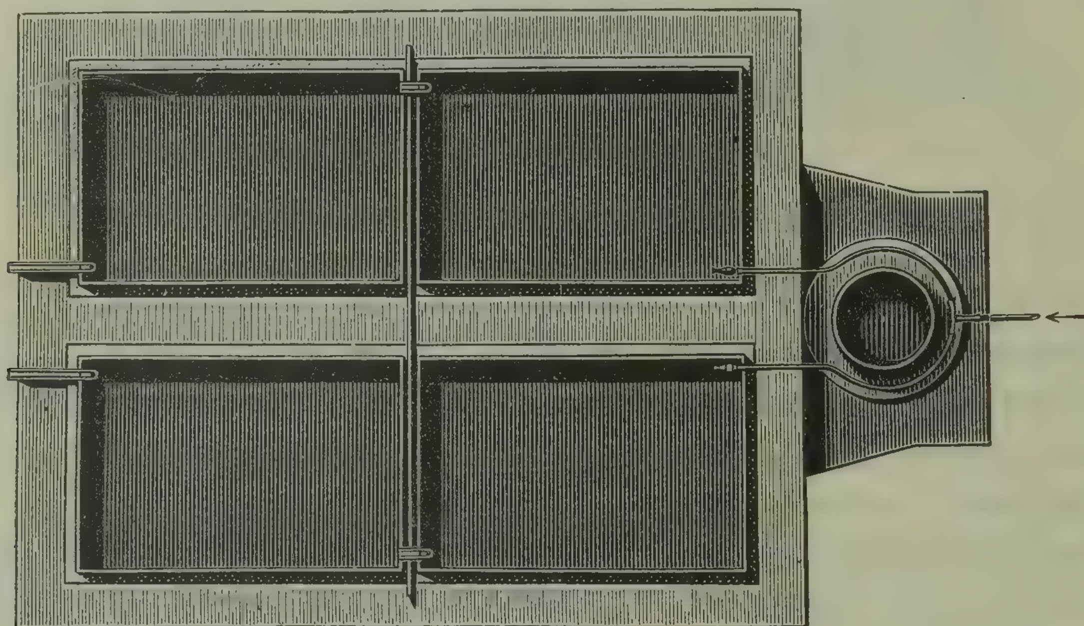


Einrichtung, wobei ein Teil der Hitze der Röstgase schon hier ausgenutzt wird und nur der andere Teil noch im Glover wirkt, wohl der beste und billigste Weg ist, um Säure in größerer Reinheit zu gewinnen, als das im Gloverturme möglich ist. Letzterer wirkt dann mehr als Denitrierungs- wie als Konzentrationsapparat, und die in ihm produzierte Säure wird nur oder doch hauptsächlich für den Gay-Lussacturm gebraucht, während die Pfannen auf den Kiesöfen die Verkaufssäure liefern.

Man wird allerdings eine und dieselbe Pfanne nicht bis zur vollkommenen Abnutzung treiben dürfen, sondern wird sie nach mehreren Jahren immer wieder erneuern müssen (selbstverständlich nicht öfter, als dies auch bei mit freiem Feuer geheizten Pfannen nötig ist), wobei ja der Bleiwert der alten Pfanne die Kosten der neuen zum großen Teile bezahlt.

Bei Schwefelöfen kann man ganz ebenso gut die Hitze der Gase zur Konzentration der Säure benutzen, und es ist dies das einzig rationelle Verfahren. In diesem Falle bedeckt man die Öfen nicht mit einem Gewölbe, sondern mit

Fig. 357.



25 mm dicken Gußeisenplatten, auf welche flache Bleipfannen gestellt werden, wie dies z. B. bei den Stahlschen Schwefelöfen (S. 236 u. 237) deutlich gezeigt ist. Bei den H. Gloverschen Öfen (S. 242) kommt hierzu noch eine Platinschale. Die teilweise Ausnutzung der Wärme hindert nicht im mindesten die Verwendung der Gase in einem Gloverturme; ich habe diese Kombination mehrfach in Amerika gesehen, wo man den Gloverturm zur Denitrierung und Konzentration der für den Gay-Lussacturm bestimmten Säure benutzte, während die Verkaufssäure in Bleipfannen auf den Schwefelöfen 52 bis 60° B. konzentriert wird. Die Gloversäure kommt dabei noch immer 62° B. stark und 126 bis 130° C. warm heraus.

4. Pfannen mit Heizung durch gespannten Wasserdampf in Bleischlangen.

Nach Hasenclever (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 504) rührt die erste Idee, Schwefelsäure mit indirektem Wasserdampfe zu konzentrieren, von

Carlier, dem damaligen Dirigenten der Fabrik von F. Curtius zu Duisburg, her[1]). Nach verschiedenen Versuchen verwendet man dort zur Säurekonzentration mit Blei ausgekleidete Holzkästen von 4 m im Quadrat, auf deren Boden zwei Bleischlangen von je 45 m Länge, 0,03 m lichter Weite und 7 mm Wandstärke liegen, durch welche Dampf von 3 Atm. Spannung strömt. Damit das Kondensationswasser gut ablaufen kann, gibt man dem Boden der Gefäße die Gestalt einer abgestumpften Pyramide, so daß die Behälter in der Mitte 0,60, an den Seiten nur 0,30 m hoch sind. Die beiden Enden jeder Dampfleitung stehen mit einem tiefer liegenden Dampfkessel in Verbindung, in den das Kondensationswasser vermittelst eines selbstwirkenden Wassertopfes kontinuierlich zurückfließt. Wenn die Säure auf 1,7 spez. Gew. konzentriert ist, läßt man sie in einen Bleikasten einlaufen, durch den ein Schlangenrohr gelegt ist; durch die Schlange läuft die frisch einzufüllende Kammersäure, und wärmt sich dabei vor. In einem Apparate von der angegebenen Größe werden pro 24 Stunden 5000 kg 60 grädige Säure aus 50 grädiger Säure erhalten, mit einem Kohlenverbrauche von 9 Proz. der 60 grädigen Säure. Dem Kessel braucht nur in dem Maße Wasser zugeführt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist ratsam, über den Konzentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei etwaigem Platzen der Dampfröhren zu verhüten, daß durch die umhergeschleuderte heiße Schwefelsäure jemand zu Schaden kommt. Wegen der niedrigen Temperatur verflüchtigt sich keine Schwefelsäure; das Verfahren hat auch noch den großen Vorzug der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauches und geringen Arbeitslohnes.

Obigem Urteile von Hasenclever stimmt auch Bode vollkommen bei (Gloverturm, S. 31).

Der Bleiverbrauch beträgt bei diesem Verfahren (Hasenclever in Hofmanns Bericht 1875, **1**, 185) pro Tonne Schwefelsäure 0,2 kg Blei. Die Dampfröhren werden besonders an den Stellen angegriffen, wo sie in die Schwefelsäure eintauchen, weil der darauf angesammelte Staub durch Kapillarität Säure über das Pfannenniveau ansaugt und sehr bald zu weit konzentriert. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas größerem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelötet hat, ist obigem Übelstande abgeholfen, weil der feuchte Staub jetzt nicht mehr durch Dampf erwärmt wird.

Die Fig. 358 u. 359 (a. f. S.) geben (nach Bode, Gloverturm, S. 27) einen ähnlichen Apparat wieder, welcher ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird. Der betreffende Kasten von 3,20 × 4,50 m Oberfläche und 0,40 m Tiefe in der Mitte, 0,30 m Tiefe an den Rändern, mit Dampf von $2^1/_2$ Atmosphären geheizt, liefert in 24 Stunden 5000 kg 60 grädige Säure, mit einem Aufwande von 500 kg schlesischer Steinkohle, also 10 Proz., während andere für gleiches Quantum nur 8 Proz. brauchen; dagegen fand Bode an anderen Orten wieder 15 bis 18 Proz. Verbrauch.

---

[1]) In Wirklichkeit gebührt die Priorität einem amerikanischen Patente von Smith und Savage, Nr. 41 647 vom Jahre 1862.

Die Dampfschlange muß je ein Ventil am Ein- und Austritte haben, am besten so zugänglich, daß der Arbeiter es schließen kann, auch wenn die Schlange berstet. Die Schlange und das Rücklaufsrohr müssen durchaus so angelegt

Fig. 358.

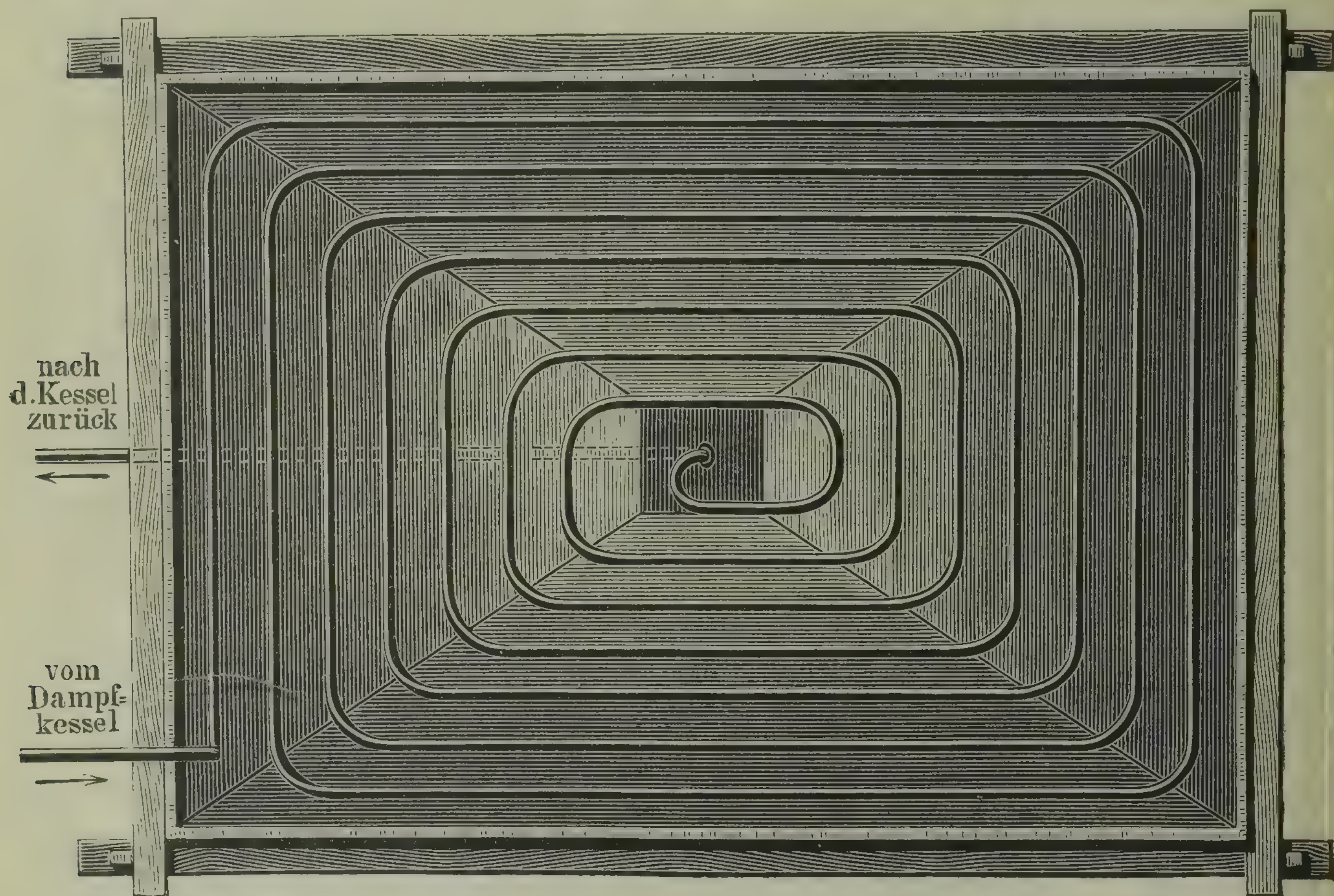
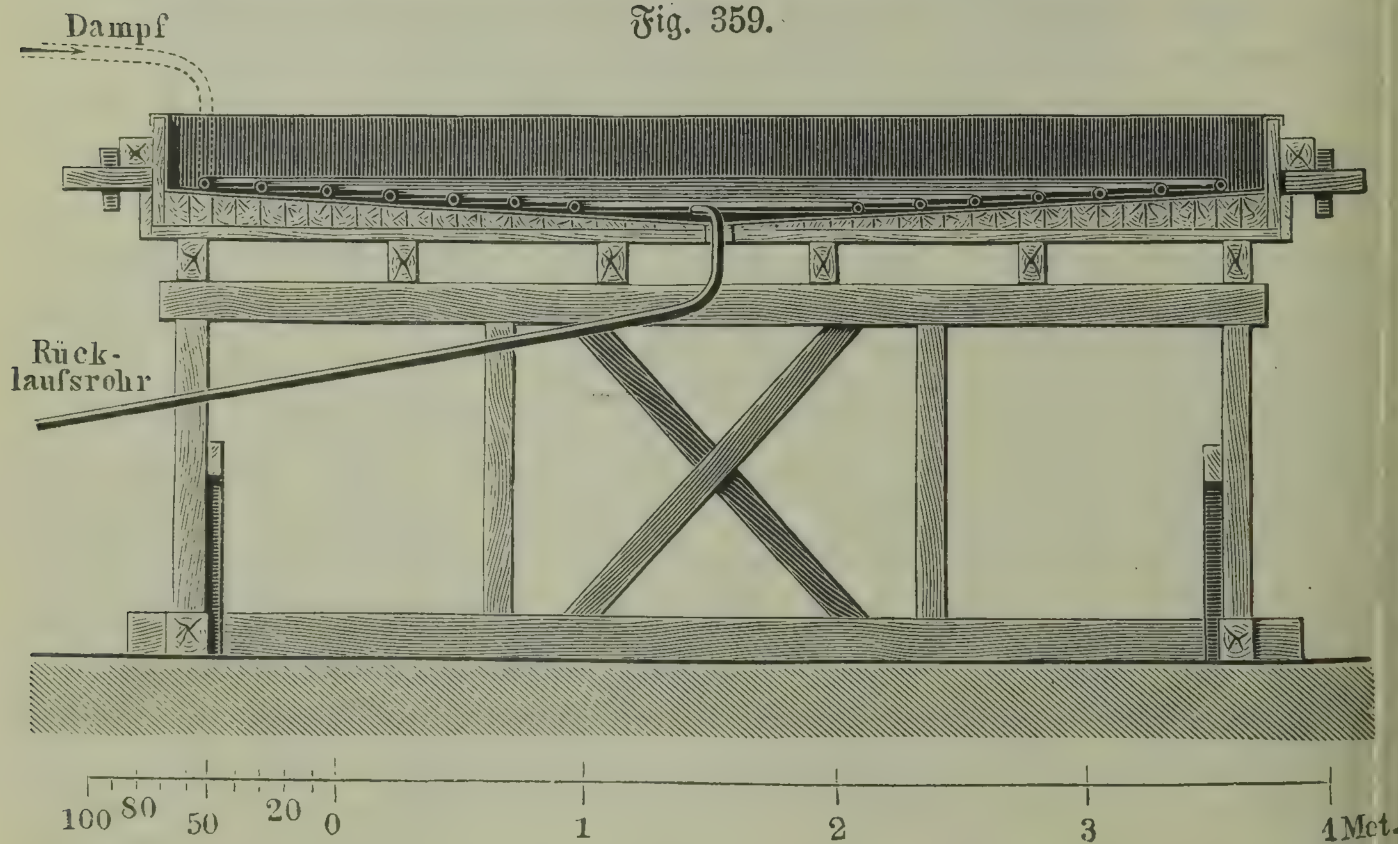


Fig. 359.



werden, daß sich keine Wassersäcke bilden können. Zum Ausbleien wendet man Blei von 30 bis 50 kg pro 1 qm an.

Es ist sehr wichtig, den Ablauf der Säure so anzulegen, daß die Dampfschlange auch beim Ablassen immer bedeckt bleibt und nie der Luft ausgesetzt

wird, wobei das Blei sehr angegriffen wird. Man soll die Schlange jedes Jahr durch eine frische ersetzen, auch wenn noch keine Zeichen von Abnutzung sichtbar sind.

Die gesamten Konzentrationskosten nach diesem Systeme, für Bedienung, Abnutzung des Bleies und des Dampfkessels und Kohlen (bei 9 Proz. Verbrauch davon), rechnet Bode auf 10 bis 11 Pf. pro 50 kg 60grädige Säure.

Manche Fabrikanten lassen das Kondensationswasser nicht in den Kessel zurückfließen, aus Furcht davor, daß entweder Kesselexplosionen oder Beschädigung des Kessels durch eindringende Säure stattfinden könnte, und gerade daraus erklärt sich der oben angeführte höhere Kohlenverbrauch. Bode macht (a. a. O.) darauf aufmerksam, daß letzteres überhaupt nicht zu befürchten sei, weil beim Bersten des Dampfrohres der ausblasende Dampf die Säure nicht hineinlassen wird, und daß das erstere auch sehr wenig zu befürchten steht, wenn man das Rückflußrohr nicht in den Wasserraum, sondern in den Dampfdom eintreten läßt.

Das Verfahren der Konzentration mit Dampf liefert jedenfalls die reinste Säure, und wurde früher auch für billiger als die anderen, mit Ausnahme der durch Abhitze geheizten Pfannen oder des Gloverturmes gehalten; daher hat sich auch ihre Anwendung in Deutschland ziemlich viel verbreitet. Nach späteren Nachrichten (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. **1**, 75) wären die Resultate mit Dampfpfannen nicht so günstig, als man es früher angegeben hat; auch aus einer Notiz bei Bräuning, S. 142, scheint dies hervorzugehen.

Stahl empfiehlt, Dampf von nur zwei Atmosphären Druck anzuwenden, wodurch die Gefahr eines Berstens von Röhren auf ein Minimum verringert wird.

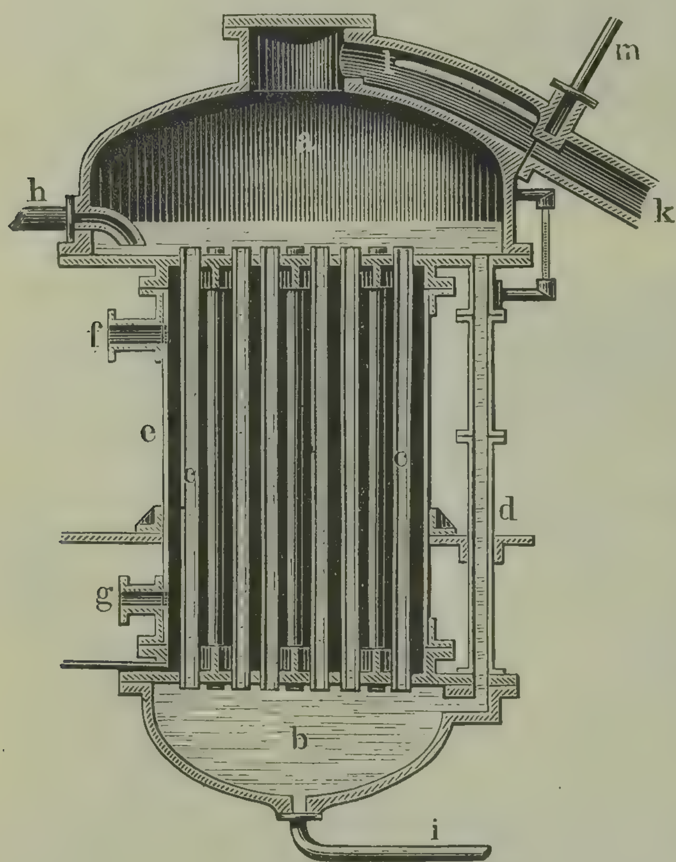
Die in Freiberg für Dampfkonzentration getroffenen Einrichtungen werden von Junge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 61) ausführlich beschrieben. Die dazu dienenden Apparate weichen von den S. 729 beschriebenen ziemlich ab (im Original sehr genau beschrieben). Es sind mit 5 mm Blech ausgebleite Holzkästen mit flachem Boden, auf welchem eine Dampfschlange aus Weichblei, 28 mm im Lichten weit und 7 mm stark, mittels losen Rohrstücken aufruht. Sechs Abteilungen von 294 × 124 × 35 cm, mit Schlangen von je 56 m Länge stehen durch Überfälle in Verbindung; die Säure durchströmt alle diese hintereinander. Der Dampfdruck soll $2^1/_2$ Atmosphären nicht überschreiten. Die Temperatur steigt schon in der ersten Abteilung nahezu auf diejenige des Wasserdampfes, nämlich auf 125°, dann wenig mehr, in der sechsten Pfanne nur auf 128°; die Stärke der Säure (beim Einlauf 51,4° B.) steigt in den sechs Pfannen auf: 53,9 — 56,1 — 57,4 — 58,6 — 59,4 — 60,2° B. Mithin genügt schon obige relativ niedrige Temperatur zur Konzentration der Schwefelsäure, weit unter deren Siedepunkt; aber dafür leistet auch diese Art der Konzentration quantitativ viel weniger als diejenige mit direktem Feuer, und erfordert demnach viel mehr Baukosten. Die Unterhaltungskosten sind, solange die Apparate neu sind, gering, werden aber später sehr bedeutend; trotzdem die Bleistärke der Dampfschlangen einem Drucke von 60 Atmosphären (in der Kälte) widerstehen sollte, werden die Röhren doch später aufgetrieben und gesprengt. Dies stammt

teils von dem Angriffe durch den Wasserdampf von innen und die Säure von außen, teils von allmählicher Abnahme der Zugfestigkeit durch den Gebrauch in der Hitze. Hartblei, d. h. Blei mit $1^1/_2$ Proz. Antimon, ist absolut nicht zu verwenden, da es von der heißen Schwefelsäure schnell zerstört wird (vergl. S. 176), am meisten an den Stellen, wo es mit Weichblei in Berührung kommt und dadurch ein galvanischer Strom entsteht; dies gilt jedoch nur von höheren Temperaturen, wie im vorliegenden Falle, nicht von kalt betriebenen Apparaten. Die Dampfpfannen verlieren allmählich ganz bedeutend an Wirksamkeit durch Ablagerung von Bleischlamm u. s. w. zwischen den Dampfröhren, so daß sie immer weniger und schwächere Säure liefern. Sie sind also nur da am Platze, wo es unbedingt darauf ankommt, eine Beschädigung der umgebenden Pflanzenwelt zu vermeiden, die bei ihnen allerdings ausgeschlossen ist, ebenso wie Säureverlust. Sie sind aber weit kostspieliger in der Anlage und im Betriebe als direkt gefeuerte Pfannen.

In Stolberg (1902) sind die Dampfpfannen namentlich wegen der vielen Reparaturen längst aufgegeben worden.

Verschiedene neue Dampfkonzentrationsapparate für Schwefelsäure sind in Verbindung mit Eisbereitungsmaschinen eingeführt worden, und zwar sämtlich nach dem Prinzip der Röhrenkessel. Wir erwähnen hier den Apparat von Kux (Deutsch. Pat. Nr. 31 277), Fig. 360. Der obere Teil *a* und der untere *b* sind durch viele Röhren *c*, *c* miteinander verbunden; durch diese, sowie das äußere Rohr *d* zirkuliert die Säure. Das ganze System ist von einem Mantel *e* umgeben, in welchen durch *f* Dampf eintritt, der durch *g* austritt. Die verdünnte Säure tritt bei *h* ein, die konzentrierte fließt bei *i* aus; *k* führt die Dämpfe ab und ein Wasserrohr *m*, das sich inwendig in ein vielfach durchlöchertes Rohr *l* fortsetzt, kondensiert die übergerissene Säure.

Fig. 360.



Egells (Deutsch. Pat. Nr. 31 620) beschreibt einen sehr ähnlichen Apparat, in dem die Röhren horizontal liegen und besondere Vorrichtungen ein Durchbiegen derselben verhüten. C. Kurtz (Deutsch. Pat. Nr. 37 713) wendet Bleiröhren an, welche inwendig durch Eisenröhren versteift sind. Der Internationale Vakuum-Eismaschinenverein (D. Pat. Nr. 38 015) kombiniert eine Bleipfanne mit seitlich davor angebrachten Verdampfungsschlangen. Kurth (Deutsch. Pat. Nr. 38 018) verwendet eine Dampfanne mit Gegenstrom. Solvay u. Co. (Deutsch. Pat. Nr. 54 730) bringen darin eine mechanische Luftzirkulation hervor.

Konzentration bis 60° B. in Platinschalen.

Konzentration in Platinschalen in Faure und Keßlers Apparat. Die Erfinder geben an, daß man damit nur 7 Proz. Steinkohle zur Konzentration von 50 auf 60° B. (53 auf 71° D.) gebrauche, wovon noch 4 1/2 bis 5 Proz. abgehen, wenn man den Dampf für die Bleikammern benutzt. Dies könnte man freilich bei jedem anderen Systeme ebenso gut tun, tut es aber wohl sehr selten, weil zu viel falsche Luft mitgeht. Nach Bode (Gloverturm, S. 90) brauchte man aber in der Tat in einer Fabrik 10 1/2 Proz. Kohlen, wobei man das erwärmte Kühlwasser zur Kesselspeisung verwendet. Das System, auf Konzentration bis 60° B. angewendet, scheint nicht einmal mit den Dampfpfannen konkurrieren zu können, geschweige denn mit den durch Abhitze gefeuerten Pfannen oder dem Gloverturme, und kann es am wenigsten, wenn man die hohen Anlagekosten dabei bedenkt.

Die Konzentration der Schwefelsäure auf 66° B.

Wir haben gesehen, daß wir in den Bleipfannen nur bis zu einer Konzentration von 60° oder höchstens 62° B. gehen können, letzteres nicht, ohne das Blei schon ziemlich beträchtlich anzugreifen. Im Gloverturme könnte man zwar etwas weiter gehen, da das Blei desselben durch die Ausfütterung so geschützt ist, daß es nur wenig angegriffen wird; die Säure wird eben gar nicht in Berührung mit dem Blei, sondern mit dem steinigen Material der Füllung durch die heißen Röstgase konzentriert und kommt unten mit nur etwa 130° C. an, so daß selbst der Boden des Turmes (welcher übrigens sehr dick gemacht wird) nicht merklich angegriffen wird. In der Tat gehen diejenigen Fabriken, welche den Gloverturm mit heißen Gasen von reichen Erzen betreiben, und deren Kammersäure schon 54 bis 55° B. stark ist, regelmäßig bis zu einer Konzentration von 1,760 oder etwas über 62° B. und in einzelnen Fällen kommt man sogar auf 63° B., doch ist dies nur Ausnahme und dürfte schon wegen der Haltbarkeit des Turmes Bedenken erregen; ohne dieses Bedenken würde allerdings gerade die Konzentration durch heiße Röstgase im Gloverturme durch entsprechende Modifikation desselben die billigste Methode zur letzten Konzentration der Schwefelsäure sein, weil die dabei entweichenden Dämpfe in die Kammer gelangen, und somit nichts verloren geht. Wir werden weiter unten sehen, daß man dies in der Tat auch schon versucht hat.

Die Konzentration über den Punkt hinaus, welchen man in Bleipfannen, resp. dem Gloverturme, erreichen kann, ist eine viel schwierigere Aufgabe, welche unverhältnismäßig mehr Kosten verursacht, als die erste Konzentration. Bis auf die letzten Jahre war der Erfolg aller anderweitigen Verfahren ein zu unsicherer, und man war in der Hauptsache nach wie vor auf Apparate aus Glas oder Platin angewiesen, von denen die ersten durch ihre beschränkte Größe und Zerbrechlichkeit, und die letzteren durch ihren ungemein hohen Preis, bei immerhin nur beschränkter Dauer, große Bedenken gegen sich haben, welche ihre Anwendung sowohl kostspielig als lästig machen.

Nun wird freilich bei weitem die größte Menge der Schwefelsäure in der Technik von keiner höheren Stärke, als man in Blei erreichen kann, meist sogar von einer niedrigeren gebraucht. Zur Sulfatfabrikation, also mittelbar zur Sodafabrikation, braucht man Säure von höchstens 60° B., und die englischen Fabriken verdünnen in der Tat ihre Gloverturmsäure in der Regel mit Kammersäure bis auf diesen Grad, oder lassen absichtlich nur so viel 62 grädige Säure im Gloverturme entstehen, als sie für den Betrieb des Gay-Lussacturmes gebrauchen, und halten die übrige Säure etwas schwächer, was man ja auch durch Mehraufgabe von Kammersäure vollständig in der Hand hat. Für Superphosphatfabrikation wird die Säure meist noch schwächer genommen, und weitaus die meiste Schwefelsäure, welche überhaupt gemacht wird, wird ja für diese beiden Zwecke verwendet. In fast allen Fällen findet freilich die Sulfat- und Superphosphatfabrikation schon in derselben Fabrik wie die Schwefelsäurefabrikation selbst statt, und man geht dann selbstverständlich nicht weiter, als man braucht.

Was indessen die Schwefelsäure betrifft, welche von den Fabriken verkauft wird, so kommt hier ein Motiv in Betracht, das es in vielen Fällen rätlich erscheinen läßt, die großen Kosten und Umstände einer möglichst hohen Konzentration der Schwefelsäure selbst dann nicht zu scheuen, wenn der Käufer auch gar nicht so starke Schwefelsäure verwendet und sie zu seinem Gebrauche erst verdünnen muß. Dies sind die erhöhten Kosten der Verpackung und des Transportes, welche für ein und dasselbe Gewicht an wirklicher Säure bezahlt werden müssen, wenn sie in verdünnterem, gegenüber den Kosten, wenn sie in konzentrierterem Zustande versendet wird. Seit Einführung der eisernen Kesselwagen statt der früher allgemein üblichen Glasballons hat allerdings dieses Bedenken viel von seiner Kraft verloren.

Abgesehen von den Fällen, in denen eine ganz konzentrierte Säure nur wegen der geringeren Verpackungs- und Transportkosten, oder aus alter Gewohnheit und Unkenntnis verlangt wird, gibt es doch eine ganze Anzahl von Fällen, in denen der Verbraucher in der Tat eine *möglichst konzentrierte* Säure anwenden muß. Dahin gehören u. a. die Reinigung (Raffinierung) des Rüböles, diejenige der Steinkohlenteer- und anderer Mineralöle; die Raffinierung des Goldes und Silbers; die Darstellung von Nitrocellulose, Nitroglycerin, Nitrobenzol und anderer nitrierter Körper; diejenige von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons zur weiteren Umwandlung in Resorcin und Alizarin, zur Auflösung des Indigos und viele andere Verwendungen. In vielen Fällen genügt dabei schon eine Säure von 93 bis 94 Proz. SO_4H_2, und die sogen. 66 grädige Säure des Handels, auch „englische Schwefelsäure" genannt, welche dann mit einem rationellen Aräometer nur $65^1/_2$ bis $65^3/_4$° B. zeigen sollte, enthält auch nicht mehr (manchmal noch etwas weniger!). Dagegen wird namentlich für die zuletzt genannten Zwecke (Darstellung von Nitroglycerin und anderen Nitrokörpern) Säure beansprucht, welche wirklich 66° B. oder 84° D. an einem richtigen Aräometer zeigen soll und dann 97 bis 98 Proz. SO_4H_2 enthält. Diese „extra-konzentrierte" Säure kann man auch noch in Platingefäßen machen, wobei aber viel mehr Platin in Lösung geht, als bei

gewöhnlicher „66 grädiger" Säure (was allerdings bei den Platingoldapparaten von Heraeus nicht zutrifft); man kann auf diesem Wege bis 98 Proz. kommen[1]). Wie wir unten sehen werden, kann man die Konzentration von 95 Proz. an bis 98 Proz. auch in Gußeisen vornehmen. Für manche Zwecke wird eine dem reinen, 100 proz. Monohydrat möglichst nahe kommende Säure verlangt, die man früher und auch jetzt wieder durch Zusatz von etwas rauchendem Vitriol zu gewöhnlicher englischer Schwefelsäure machte, eine Zeit lang aber vorteilhafter durch Ausfrieren darstellte (siehe unten).

Darstellung von gewöhnlicher „66 grädiger" oder „englischer" Schwefelsäure.

Wie schon erwähnt, dienen zur letzten Konzentration der Schwefelsäure noch heute in der Mehrzahl der Fälle entweder Glas- oder Platingefäße. Welche von beiden aber vorzuziehen sei, darüber hat der Streit nicht nur früher geschwankt, sondern auch heute ist er noch nicht geschlichtet, denn es finden sich beide Systeme in vielfacher Anwendung. In früheren Zeiten, ehe die Platinindustrie sich entwickelt hatte, wendete man als das einzige zur Verfügung stehende Mittel nur Glasretorten an, welche ihrerseits damals nur von geringer Größe und schlechter Haltbarkeit zu haben waren. Sie waren außerdem meist in den „Galeerenöfen" eingesetzt, wo eine ganze doppelte Reihe von Retorten durch ein an dem einen Ende der Reihe befindliches Feuer erhitzt wird; dabei empfängt natürlich der dem Feuer nähere Teil der Retorten unverhältnismäßig mehr Hitze, als die weiter entfernten, und wird viel früher fertig, wird auch zum Teil schon überhitzt, ehe die hinteren Retorten noch genügend erhitzt worden sind. Die einzelnen Retorten befanden sich entweder in Sandkapellen, oder wurden durch einen Beschlag von Lehm und Pferdemist vor der Stichflamme geschützt. Dabei war, sowohl infolge der schlechten Beschaffenheit der Retorten als der unzweckmäßigen Feuerungseinrichtung, der Bruch an Retorten ungemein groß, was naturgemäß nicht nur den Verlust der darin befindlichen Säure, sondern auch die plötzliche Entwickelung erstickender Dämpfe nach sich zog. Das Springen trat besonders ein, wenn Zugluft an die Retorten kam, und da, sowie eine Retorte geborsten war, die Arbeiter sich sofort vor den Dämpfen aus dem Lokale flüchten mußten, so kam es häufig vor, daß dann fast sämtliche Retorten sprangen. Außerdem war der Aufwand an Zeit, Arbeitslohn und Brennmaterial bei diesem Verfahren außerordentlich groß.

Man war daher von jeher bestrebt, einen Ersatz für die Glasretorten zu schaffen, und griff sofort zu dem einzig praktikablen Metall, dem Platin, trotz

---

[1]) Manche Fabrikanten wollen sogar $98\frac{1}{2}$ Proz. erreichen; das hängt aber sicher mit unvollkommenen Analysenmethoden zusammen, da man nur chemisch reine, aber nicht technische Säure mit ihren unvermeidlichen Verunreinigungen so weit bringen kann. Im Gegenteil behauptet Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 318), daß man höchstens auf $97\frac{1}{2}$ Proz. kommen könne, was doch wohl zu niedrig ist.

seines so hohen Preises und seiner schwierigen Verarbeitung, als man durch Wollastons Verfahren in den Stand gesetzt worden war, durch Zusammenschweißen von Platinschwamm Zaine und Bleche dieses Metalles darzustellen. Man stellte schon damals Retorten von Platin dar, welche 30 bis 50 kg wogen, 5 bis 6 Tons Schwefelsäure faßten und 40000 bis 50000 Franks oder noch mehr kosteten. Dieses bedeutende Kapital schreckte die Fabrikanten von der Anwendung des Platins zur letzten Konzentration der Schwefelsäure nicht ab, weil man sich sofort von der Leichtigkeit und Sicherheit der Arbeit und der großen Leistungsfähigkeit solcher Apparate überzeugte (man konnte damit in 24 Stunden schon 2000 bis 3000 Liter konzentrierte Schwefelsäure erhalten) und auf eine fast ewige Dauer des Platins rechnen zu können glaubte, was freilich ein Irrtum war.

Die nach Wollastons Verfahren dargestellten Platingefäße waren oft porös und unganz, so daß Schwefelsäure durchsickern konnte; auch stellten sich darin oft Blasen und Risse ein, welche man nur mit Gold löten konnte. Daher gaben auch die Platinblasen viel Anlaß zur Unzufriedenheit; viel weniger aber, seitdem man nach St. Clair-Deville gelernt hatte, das Platin in großen Mengen durch ein Sauerstoff-Leuchtgasgebläse in Öfen aus Ätzkalk zum wirklichen Flusse zu bringen und völlig dichte Zaine, sogar bis zu 100 kg Gewicht daraus zu gießen; ferner auch die Fugen, statt mit Gold, mit Platin selbst zu löten, in analoger Weise, wie das Löten der Bleikammern. Seitdem sind die Platinblasen viel dauerhafter und billiger geworden, obwohl das Monopol der russischen Regierung für das Rohmaterial und die unvermeidliche Konzentration der Platinindustrie in sehr wenigen Händen den Preis von Platingerätschaften noch immer ungemein hoch halten.

Als man aber nun die Wahrnehmung machte, daß auch das Platin allmählich von der Schwefelsäure angegriffen wurde (siehe unten) und das darauf verwendete enorme Kapital nicht allein zu verzinsen, sondern auch zu amortisieren war, und als andererseits große Vervollkommnungen in der Fabrikation von Glasretorten und in deren Behandlung gemacht wurden, kamen die letzten wieder mehr in Aufschwung und fingen sogar an, die Platinblasen wieder zu verdrängen, namentlich in England; Hofmanns Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862 konnte sagen: „In Lancashire ist die Anwendung von Platinretorten fast ganz aufgegeben worden."

Um der Konkurrenz des Glases zu begegnen, strengten sich die Platinfabrikanten ihrerseits an, durch Verbesserungen in der Konstruktion der Retorten dieselben dauerhafter und billiger zu machen, und haben sich in der Tat einen Teil des verlorenen Feldes wieder erobert. Später wurden sie dann zu erneuten Anstrengungen durch die von Faure und Keßler angewendete Kombination von Platin und Blei angespornt. Schließlich kam noch die innere Auskleidung mit Gold dazu, welche die Apparate viel haltbarer macht.

Heutzutage liegt das Verhältnis so: Es finden sich sowohl Glasretorten als Platinblasen im Gebrauche, und letztere nach dem alten und dem neuen Systeme sehr häufig mit Goldfutter. Die Glasretorten werden mehr für die etwas weniger konzentrierte Säure (92 bis 93 Proz.), die Platinblasen für

die konzentrierte (93 bis 96 Proz.) gebraucht; es kommen Fälle vor, wo beide in derselben Fabrik nebeneinander zu den verschiedenen Zwecken angewendet werden. Im allgemeinen beschränkt sich jedoch der Gebrauch der Glasretorten meistens auf England; namentlich in Lancashire findet man sie fast ausschließlich, abgesehen von den neuerdings dort eingeführten Keßlerschen Öfen. Auf dem Kontinent werden fast durchgängig Platingefäße angewendet, mit Ausnahme einiger für den Bezug von Glasretorten ausnahmsweise günstig gelegenen Gegenden, z. B. Montpellier, wo, nach Payens Chimie industrielle (1877) **1**, 343, eine Retorte von 80 Liter Inhalt nur 1 Fr. 60 Cent. kostet, während in Paris und an den meisten anderen Industriezentren dieselben Retorten auf 6 Fr. kommen. Da nun eine dieser Retorten 80 kg konzentrierte Schwefelsäure faßt und im Durchschnitt fünfmal aushält, also 400 kg Säure liefert, so kosten die Retorten pro 100 kg zu Montpellier 40 Cent., zu Paris u. s. w. 1 Fr. 50 Cent. In Amerika findet man sowohl Glas- wie Platinretorten.

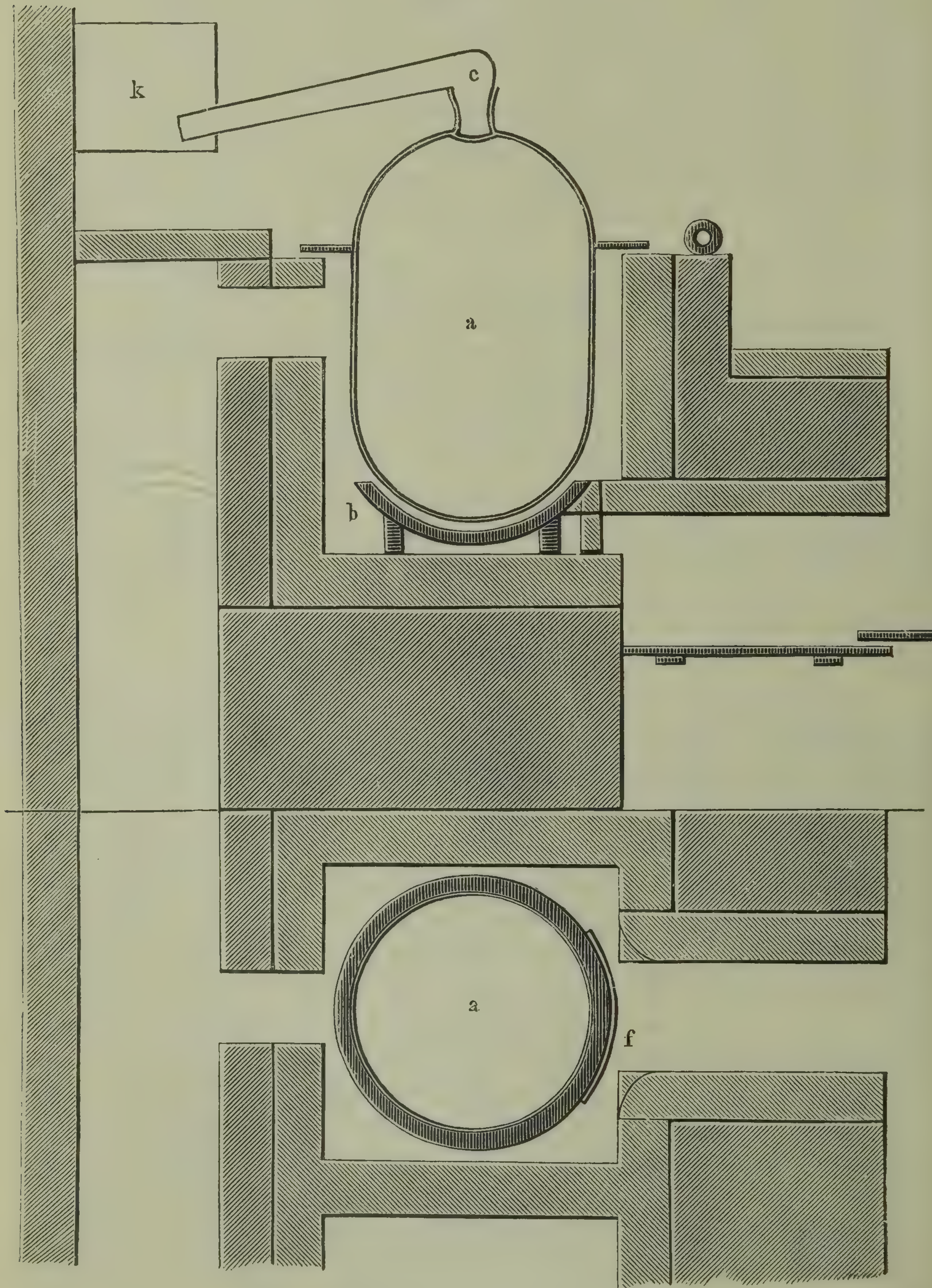
Wie wir unten sehen werden, ist die gewöhnliche englische Methode der Konzentration in einzelnen, intermittierend gefeuerten Glasretorten zwar billig in der Anlage, aber sehr teuer im Betriebe. Aber diesen Vorwurf kann man dem kontinuierlichen Systeme von Gridley (siehe unten) nicht machen, und wenn die seit dem Jahre 1890 eingetretene enorme Preissteigerung des Platins Bestand haben sollte, so würde vermutlich die Konzentration in Glas, Porzellan, Eisen und mit heißer Luft die Platinapparate großenteils verdrängen.

Konzentration in Glasretorten.

Die jetzt übliche Form der Glasretorten für Konzentration von Schwefelsäure ist von Chance Brothers zu Oldbury eingeführt worden, welche sie in ihrer Glashütte zu Smethwick bei Birmingham herstellen. Wir zeigen sie in Fig. 361 (a. f. S.) (welche, wie auch Fig. 362 u. 363 (S. 739), aus Roscoe-Schorlemmers Lehrb. d. Chem. entnommen ist). Sie bestehen aus zwei getrennten Teilen, nämlich einer großen Flasche *a* mit einem Halse, in welchen ein loser Helm *c* mündet, dessen anderes Ende in eine Öffnung in einem weiten Bleirohre *k* eingeführt ist, welches dem ganzen Retortenhause entlang läuft und schließlich mit einem Kamine in Verbindung steht. Die Flaschen *a* sind aus dünnem Glase geblasen, so ebenmäßig wie möglich, etwa 0,91 m hoch vom Boden bis zur Spitze des Halses und 0,535 m weit. Sie ruhen auf einem flachen, gußeisernen Sandbade *b* und sind vor direkter Berührung mit der Flamme durch eine runde Platte aus feuerfestem Ton *f* geschützt. In dem Rohre *k*, welches die sich verdichtende Destillatsäure in einen Sammelbehälter führt, wird stets durch Kaminzug eine gewisse Saugung hervorgebracht; daher braucht der Helm *c* keinen Kitt zur Verbindung mit der eigentlichen Retorte, denn es könnte durch die Fuge nur Luft eintreten, aber kein Dampf ausblasen. Dies ist sehr wichtig, da der Helm jeden Tag abgenommen und wieder aufgesetzt werden muß. Die erwähnte Saugung hat auch die Wirkung, daß Retorten mit Sprüngen im oberen Teile immer noch weiter arbeiten können, solange die Sprünge nicht bis zum Spiegel der Säure hinabreichen.

Eine Anzahl von Retorten ist immer zu einer Batterie vereinigt, wie es aus Fig. 363 ersichtlich ist, wo *A A* Verdampfpfannen sind, aus denen das Hauptrohr *B* die heiße Säure von 60° wegnimmt. Auf diesem Rohre sind

Fig. 361.



lange, dünne Bleiröhren *d d* (Fig. 362) angelötet, welche man nach Bedarf herunterbiegt, um die einzelnen Retorten zu füllen. *i i* sind Kühlgefäße für die abgezogene starke Säure, aus denen die Säureballons gefüllt werden. Der

Boden des Gebäudes ist etwas nach der Mitte zu geneigt, so daß im Falle des Bruches einer Retorte die Säure in die Rinne *e* und von da durch das Rohr *g* in den Behälter *h* läuft.

Fig. 362.

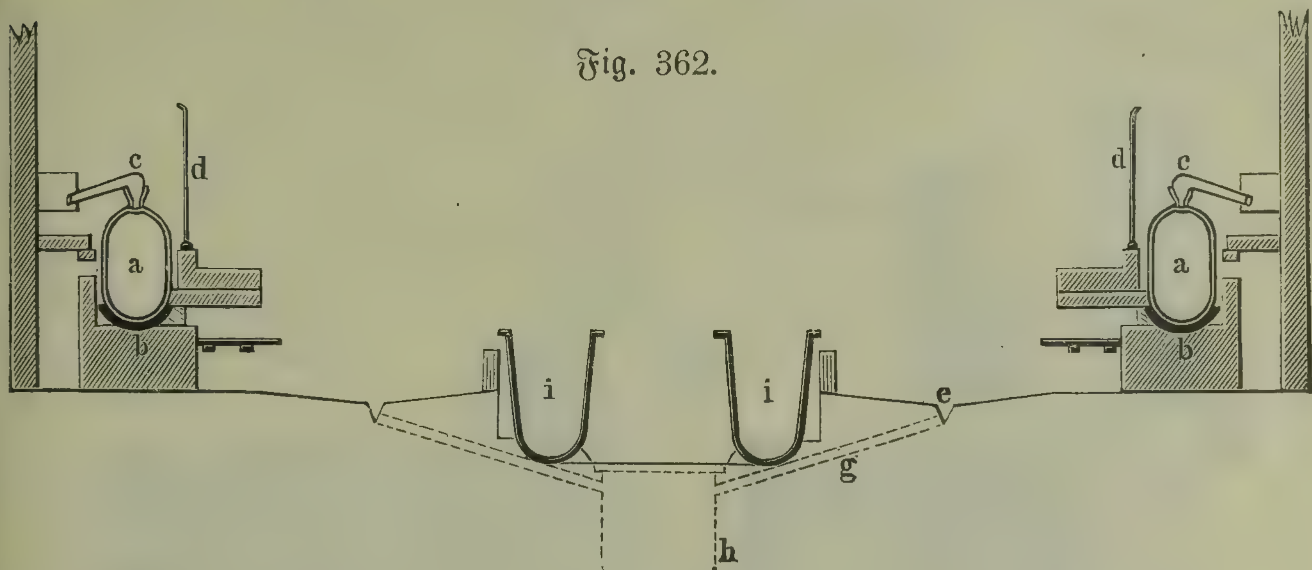


Fig. 363.

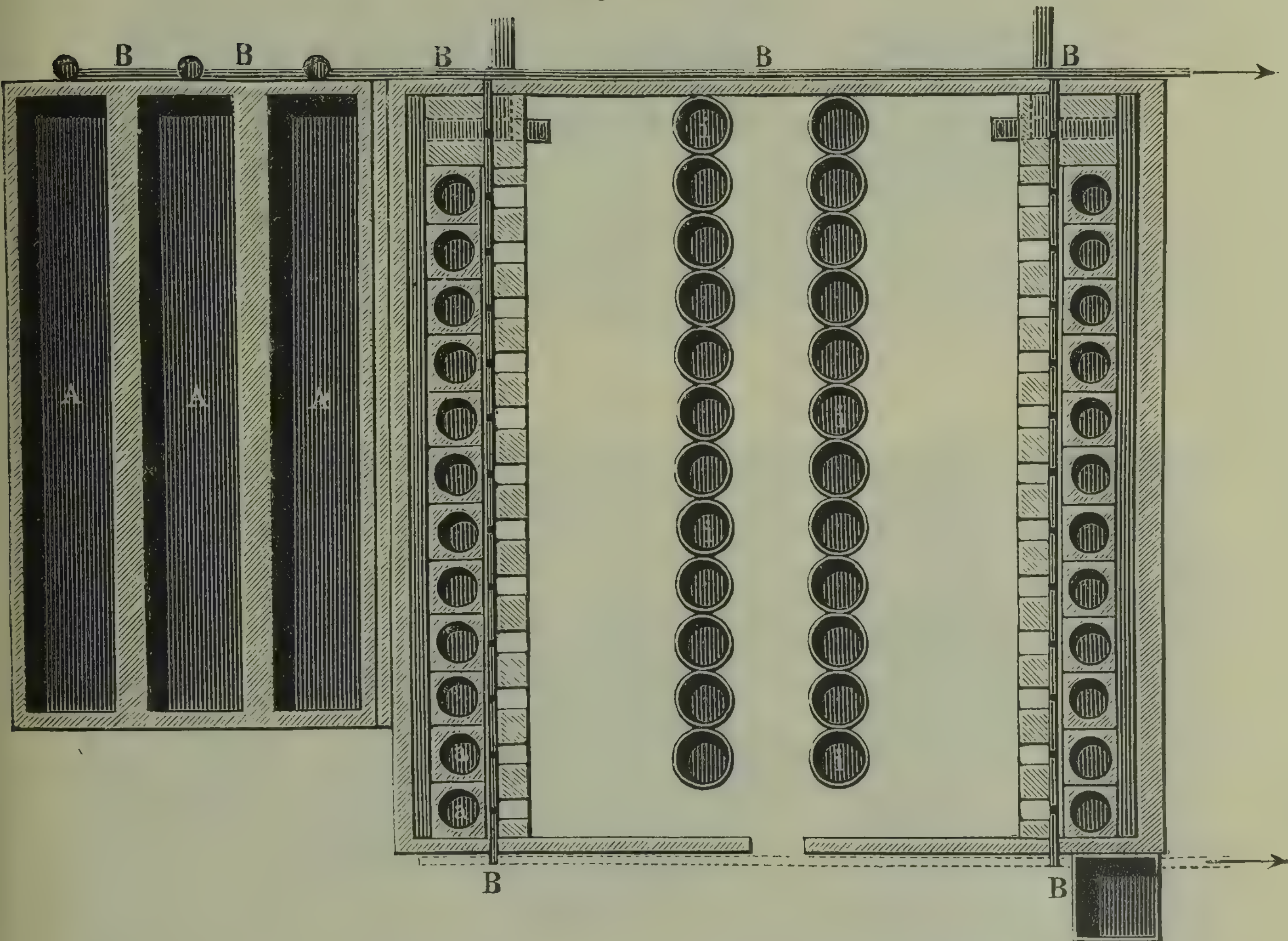


Fig. 364 und 365 geben die Einzelheiten der Einmauerung einer Retorte nach genauem Maßstabe wieder, nach von mir aus der Praxis erhaltenen Zeichnungen.

20 bis 50 solcher Retorten sind in einem eigenen Gebäude aufgestellt, welches immer auf einer Temperatur von 25 bis 30° C. gehalten wird. Dieses Lokal ist mit dicht schließenden Fenstern und mit Doppeltüren versehen, und man schließt immer erst die eine Tür, ehe die andere aufgemacht wird, so daß

nie Zugluft eintreten kann, weil nur diese hauptsächlich das Springen der Ballons verursacht.

Jede Destillation dauert, in einem speziell beobachteten Beispiele, zwölf Stunden, worauf nach zwölf Stunden Abkühlung (über Nacht) erfolgt; als-

Fig. 364.

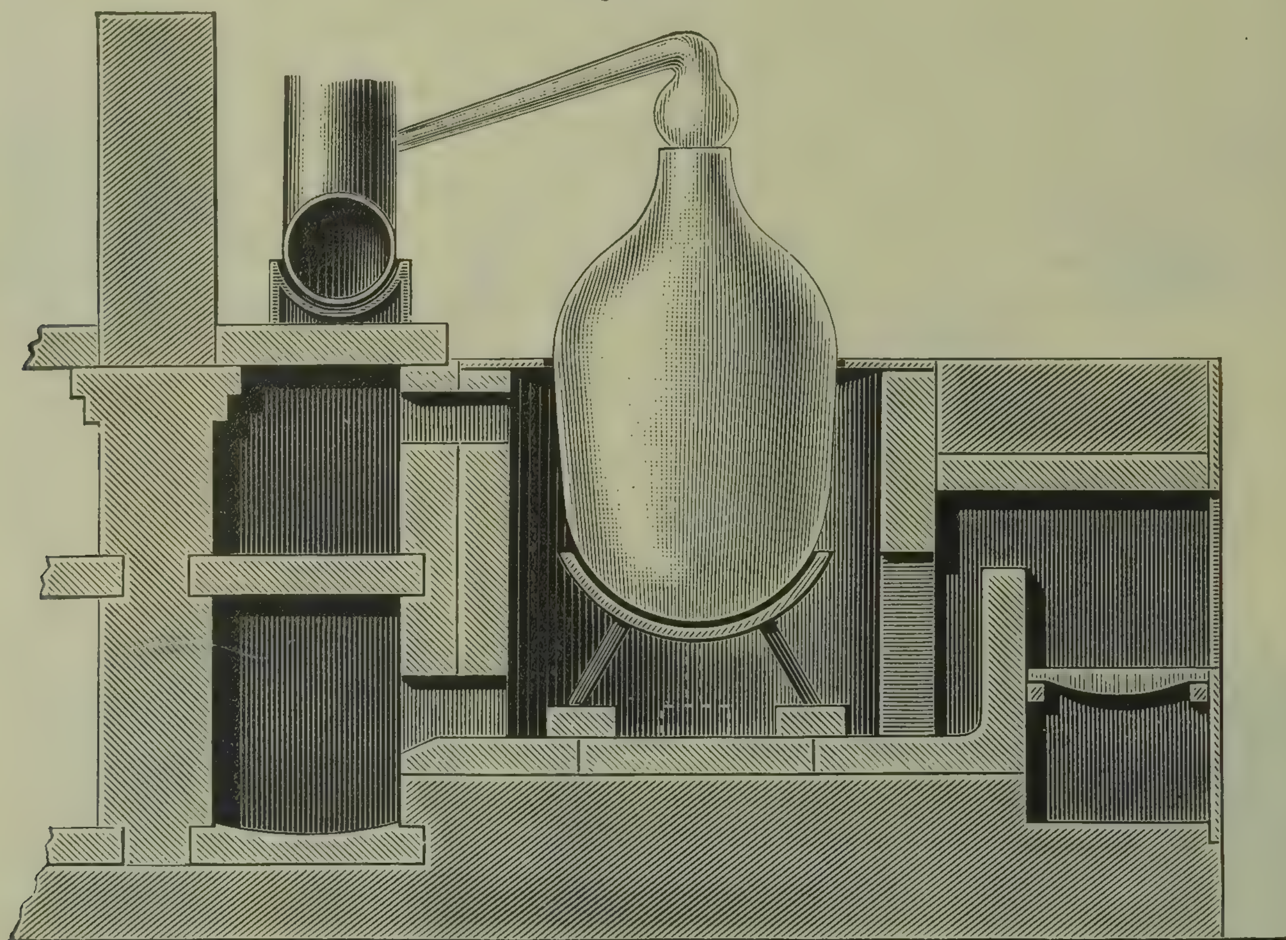
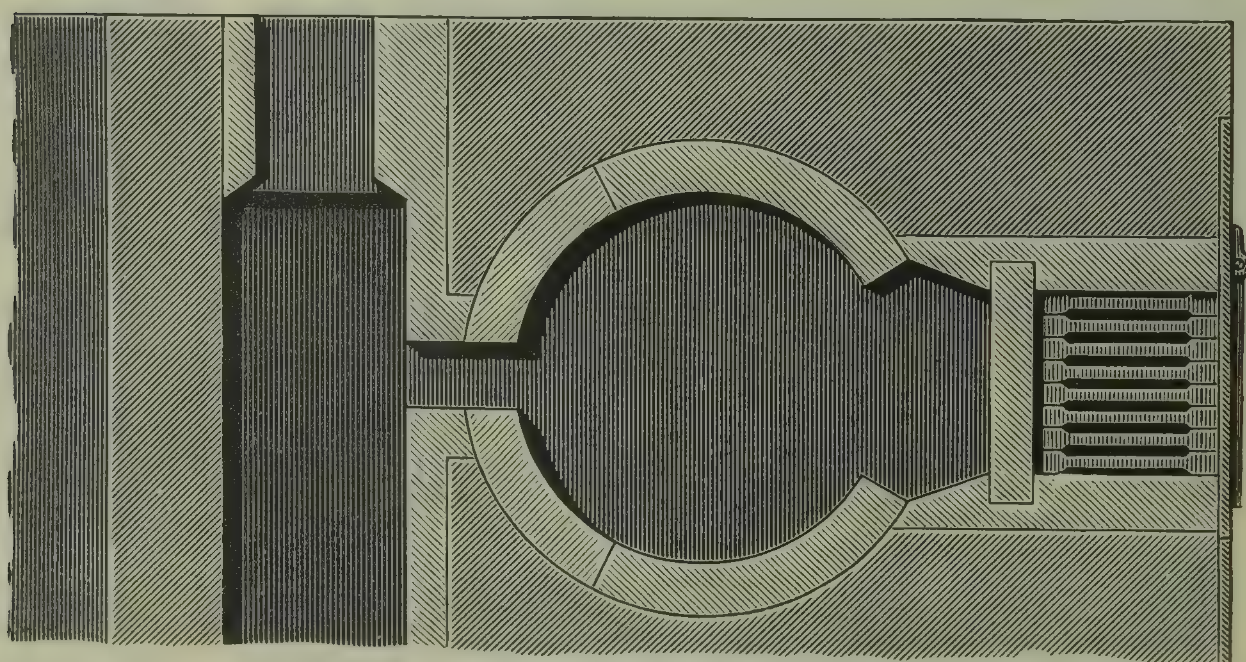


Fig. 365.



dann wird die Säure durch Heber aus Platin oder dünnem Bleirohr mit sehr enger Mündung abgezogen, nachdem vorher der Helm *c* abgehoben worden ist; die Heber werden mit kalter Säure gefüllt, die enge Mündung mit dem Finger verschlossen, der Heber schnell eingesenkt und der Finger abgespült. Manchmal läuft allen Retorten entlang ein Bleirohr mit Öffnungen für jede derselben,

in welche die Säure aus dem Heber einläuft; zuweilen läßt man sie auch direkt in die Versendungsballons einlaufen; noch besser aber erst in ein Bleigefäß, worin sie sich abkühlt. Ein anderes Bleirohr läuft über den Retorten hin, um sie mit 60 grädiger Säure zu füllen; die Säure fließt warm, beinahe mit derselben Temperatur ein, welche die Retorten noch besitzen. Ohnehin wird ein kleiner Teil der Säure in der Retorte zurückgelassen, ehe mit frischer Säure aufgefüllt wird, so daß ein Springen um so weniger zu befürchten steht.

Um das Springen der Retorten durch plötzlichen Luftzug zu hindern, wurden 1845 von Jones sogenannte „Protektoren" patentiert, bestehend aus zweiteiligen Aufsätzen von Eisenblech oder Tonmasse, welche den Hals der Retorte ganz bedecken. Da jedoch diese auch die Beobachtung der Flüssigkeit hindern, so sind sie sehr lästig, und man hat sie gar nicht nötig, wenn man das Lokal so anlegt, wie oben beschrieben, also stets warm hält und durch Doppeltüren den Zug ganz ausschließt.

Die beim Konzentrieren von Schwefelsäure in Glasretorten gebildeten Dämpfe sollten keinesfalls in den Kamin entweichen. Sie werden zum Teil schon in dem Leitungsrohre verdichtet; aus diesem sollten sie durch einen kleinen, mit Wasser berieselten Koksturm gehen, um vor dem Eintreten in den Kamin alle Säure auszuwaschen. Im 21. Berichte der englischen Sodafabriksinspektion, S. 45, ist folgende Einrichtung beschrieben. Die Hälse aller Retorten münden in einen wagerechten Bleikanal, bestehend aus einem Boden mit um 75 mm aufgebogenen Seiten, in welche die Seitenwände ohne Lötung hineinhängen. Sobald die Retorten ins Sieden kommen, läßt man an dem dem Kondensator nächsten Ende einen schwachen Strom Wasser eintreten, welches den Dämpfen entgegenläuft und am entgegengesetzten Ende durch einen Überlauf in Form von Säure von 1,5 spez. Gewicht abläuft. Dieses Verfahren wirkt so gut, daß nur noch ein kleiner Waschturm nötig ist, um alle Säurenebel zurückzuhalten.

Nach den amtlichen englischen Berichten (28th Annual Report on Alkali etc. Works, 1892, p. 55) belief sich im Jahre 1890 der Säuregehalt der aus den Konzentrationsapparaten entweichenden Gase im Durchschnitt 2,30 Grains SO_3 pro Kubikfuß = 5,26 g pro Kubikmeter; im Jahre 1891 zwischen 0,80 und 1,97, im Durchschnitt 1,36 Grains = 3,11 g pro Kubikmeter.

Ausführliche Mitteilungen über die ganz nach englischem Muster gebaute Glaskonzentrationsanlage zu Mülheim am Rhein gibt Lüty (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 385), auf Grund eines dreijährigen Betriebes. Die Anlage für eine tägliche Leistung von 3500 kg konzentrierter Säure umfaßt 22 Retorten, in einer Reihe angelegt, jede für sich durch eine eigene Feuerung von 0,43 × 0,32 m betrieben. Die Retorten stecken etwa zu drei Vierteln in eisernen Sandbädern, deren Boden nicht vom Feuer berührt wird (Zeichnung im Original). Sie sind von Thomas Webb und Co. in Manchester fabriziert und kommen mit Helm auf 27,30 Mk. zu stehen. Der eiförmige Teil hat 94 × 58 cm und faßt 200 Liter. Damit der lose angesetzte Helm sich im Retortenhalse nicht festklemmt, sind über den Hals drei bis vier Blei-

streifchen gehängt. Die Retorten sind vorn durch eine über der Feuertürseite aufragende Mauer von dem Arbeitsraume getrennt; ein Schaufenster gegenüber jeder Retorte gestattet, das Kochen darin zu beobachten. Die Helme münden in durch diese Schutzmauer hindurchgehende Bleiröhren von 5 cm Durchmesser, welche Abzweigungen eines davorliegenden 40 cm-Bleirohres bilden, das die abdestillierenden Dämpfe empfängt und sich in gekühlte Bleitürme fortsetzt, die durch einen Schornstein Zug empfangen. Die Bleitürme [über deren inwendige Füllung nichts gesagt ist] sind vier an der Zahl, 80 cm Durchmesser und 5 m hoch, von außen stark berieselt. Die Kondensation darin war keineswegs vollständig; namentlich zu Ende der Arbeit entwichen viel Dämpfe in den Schornstein [was auch in England meist der Fall ist].

Zur Füllung der Retorten mit heißer Säure von 60° B. dient ein 75 mm weites Bleirohr, mit 13 mm weiten Abzweigungen für jede Retorte, die leicht auf- und abgebogen werden können. Die ganze Anlage befindet sich in einem geschlossenen, mit Doppeltüren versehenen Gebäude, das 9357 Mk. kostete. Die Konzentration auf 60° B. in Bleipfannen von 20,71 qm Grundfläche erforderte:

4930 kg Blei	1233,00 Mk.	
9900 „ Gußeisen.	1243,00 „	
Mauerwerk	1160,00 „	3636,00 Mk.

Die Glaskonzentration erforderte:

16200 kg Gußeisen	2224,55 Mk.	
Mauerwerk	2613,60 „	
8324 kg Blei (Röhren, Kondensatoren usw.)	3444,82 „	
22 Retorten.	600,60 „	8883,57 Mk.

Der Betrieb begann am Morgen mit Entleerung der noch ziemlich heißen, konzentrierten Säure, wozu Heber aus Blei mit 2 bis 3 Proz. Antimon dienten, die sechs bis sieben Monate dauerten, während Weichblei sehr energisch angegriffen wurde. Die Heber haben unten einen kurzen Seitenansatz und wurden durch eine kleine Luftpumpe angezogen, indem die Mündung inzwischen durch Andrücken einer kleinen Gummiplatte verschlossen wurde. Die heiße Säure lief aus den Hebern in etwa 300 Liter fassende Tongefäße, die außen mit Bleimantel versehen waren, aber oft sprangen, weshalb sie durch mit Wasser gekühlte Bleiapparate ersetzt wurden. Ein wenig Säure wurde immer in den Retorten zurückgelassen und sofort mit 60grädiger Säure von 120 bis 130° C. nachgefüllt. Entleerung und Füllung dauerten zwei Stunden, während deren die 22 Feuer gelegt wurden. Nach 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden Feuerung kamen die Retorten ins Kochen, worauf sehr sorgfältig weiter gefeuert werden muß, weil sonst heftiges Aufstoßen und Zertrümmerung der Retorte vorkam; meist mußte in diesem Stadium das Feuer gänzlich herausgezogen werden. Das Fertigkochen dauerte noch sechs bis acht Stunden, bei den dem Kamine näheren Retorten 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden weniger als bei den entfernteren.

Die Bleikondensatoren lieferten täglich 380 kg Säure von 30° B. (26° D.) = 168,7 kg von 60° B. (71° D.); außerdem ging 1 bis 1,25 Proz. der angewendeten Säure durch den Schornstein verloren. Anfangs war der Verschleiß an Retorten sehr groß, nämlich 35 Stück in 14 Monaten, wovon beim Füllen 10, beim Kochen 4, beim Abkühlen 13, anderweitig 8. An der Stelle, wo die kochende Säure ihren Stand wechselt, werden die Retorten immer dünner und fallen dann leicht beim Füllen oder Kochen zusammen; sie sollten deshalb nie länger als zehn oder höchstens zwölf Monate gehen. Auch die eisernen Sandbäder leiden stark, lassen sich aber drei- bis viermal drehen, ehe sie unbrauchbar werden.

Die Betriebsresultate der ersten 14 Monate waren (abgekürzt aus dem Original):

A. Konzentration auf 60° B.

Erzeugt im ganzen 1377,221 Tons Säure von 60° aus 50grädiger Kammersäure:

Kohlen (die Ton 8,95 Mk.) für 100 kg 60 gräd. Säure . .	0,116 Mk.
Arbeitslohn auf 100 kg 60 gräd. Säure	0,027 „
Reparaturen, Zinsen, Amortisation auf 100 kg 60 gräd. Säure	0,119 „
	0,262 Mk.

B. Konzentration von 60° auf 66° B.

Gesamterzeugung 1096,446 kg, darunter 650 Tons starke Säure von 94 bis 96 Proz. (die andere also wohl nur 92 bis 93 Proz.). Aufwand für 100 kg:

Glas (35 Retorten zu 27,30 Mk.) . . .	0,0871 Mk.
Kohlen (659,8 Tons zu 8,95 Mk.) . . .	0,5390 „
Arbeitslohn	0,2509 „
Reparaturen, Zinsen, Amortisation . . .	0,3600 „
	1,2370 Mk.

Der Kohlenverbrauch (60,2 Proz. von der Säure) ist auffällig hoch. Später gelang es, ihn auf 55 Proz. herabzumindern, aber auch so steht er noch enorm über dem der Platinapparate. [Wir brauchen daher kaum zu fragen, warum die kontinentalen Fabriken so selten von letzteren abgehen wollen. Übrigens war augenscheinlich die von Lüty beschriebene, von Engländern gemachte Einrichtung eine besonders unökonomische.]

Im späteren Verlaufe gelang es, die Kosten für den Bruch u. s. w. etwas herabzudrücken, namentlich auch, indem die tägliche Leistung jeder Retorte von 144,2 kg auf 153,6 kg 66grädige Säure gesteigert wurde; doch blieb als Endresultat der Aufwand für 100 kg 66grädiger Säure:

Kohlen	0,4924 Mk.
Glas	0,0750 „
Arbeitslohn	0,2350 „
Reparaturen, Zinsen u. s. w.	0,3384 „
	1,1408 Mk.

Hierbei ist der Verlust der unkondensierten Destillationssäure nicht gerechnet.

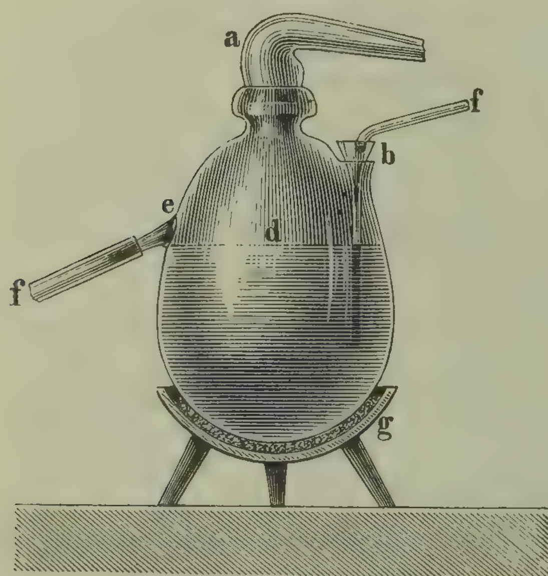
Diese Schilderung (durch welche eine frühere derselben Anlage, in Fischers Jahresbericht 1886, S. 263, als veraltet erscheint) zeigt mit vollster Deutlichkeit die großen Kosten für Brennstoff und Lohn bei der gewöhnlichen englischen Konzentration in intermittierend gefeuerten Glasretorten, welche die Methode trotz der geringeren Anlagekosten als eine sehr irrationelle erscheinen läßt. Nach der sehr interessanten, vergleichenden Übersicht von Tate im Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 208, auf die unten wieder verwiesen werden wird, betragen in England die Kosten einer Batterie von Glasretorten des alten Systems für Erzeugung von 10 Tonnen in 24 Stunden 16000 bis 20000 Mk., einschließlich des Kondensationsapparates. Der Aufwand an Kohlen zur Konzentration von 1,76 bis 1,838 spez. Gewicht schwankt sehr, kann aber im Mittel auf 656 bis 700 kg pro Tonne Säure beziffert werden, der Arbeitslohn auf 4,50 Mk. pro Tonne. Der Bruch u. s. w. ist äußerst schwankend.

In England machte man früher alle diese Retorten aus Flintglas mit über 40 Proz. PbO, in der Meinung, daß dies haltbarer sei, neuerdings aber, wie auf dem Kontinent, aus gewöhnlichem Natronkalkglas.

Eine bedeutende Verbesserung gegenüber dem intermittierenden Betriebe der Glasretorten, wie er im obigen beschrieben ist, gewährt die kontinuierliche Konzentration in Glasretorten, wie sie von Gridley, als Mitteilung an Henry Chance, in England 1871 patentiert wurde (Nr. 1243). Hiernach werden mehrere Retorten terrassenförmig in einem schief ansteigenden Ofen angelegt und durch Heber so miteinander verbunden, daß die höchste mit wässeriger Schwefelsäure gespeist wird, welche nach einiger Konzentration in die nächst untere fließt u. s. f. Die niedrigst liegende Retorte ist im heißesten Teile des Ofens.

Über dieses System, welches in vielen amerikanischen und auch in verschiedenen englischen Schwefelsäurefabriken eingeführt ist, mögen folgende Einzelheiten gegeben sein. Die Gestalt der einzelnen Retorten ist aus Fig. 366 ersichtlich. *a* ist der lose aufgesetzte Helm, welcher in das allen Retorten gemeinschaftliche Zugrohr mündet; die entweichenden Dämpfe werden in einem kleinen bleiernen Koksturme mit Wasser kondensiert. Bei *b* ist in dem eingezogenen Teile der Retorte eine Öffnung, in welcher ein Trichterrohr hängt, durch das die Säure einfließt. *d* zeigt das Niveau der Säure. *e* ist ein Tubulus, durch welchen die Säure wieder ausläuft, und *ff* zeigt die Verbindungsröhren, durch welche die Säure von einer Retorte in die andere fließt. Die Retorten stehen in flachen Sandbädern *g*. Es sind in der Regel 16 Retorten zusammengebaut, in vier Terrassen von je vieren, und mit diesen produziert man von Montag früh bis Samstag Mittag 600 Ballons = 46 Tons. Die Bedienung erfolgt durch je einen Retorten-

Fig. 366.



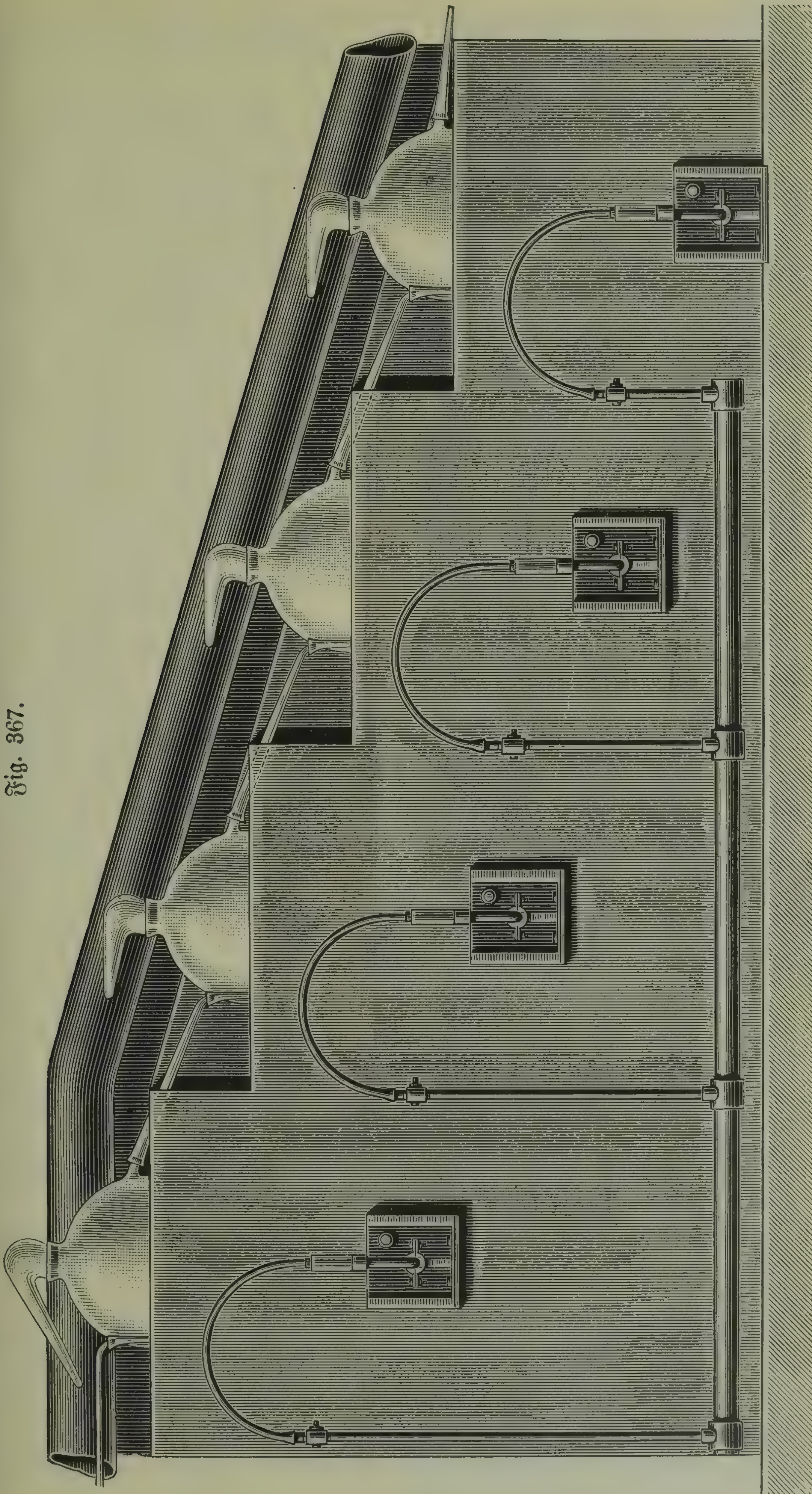
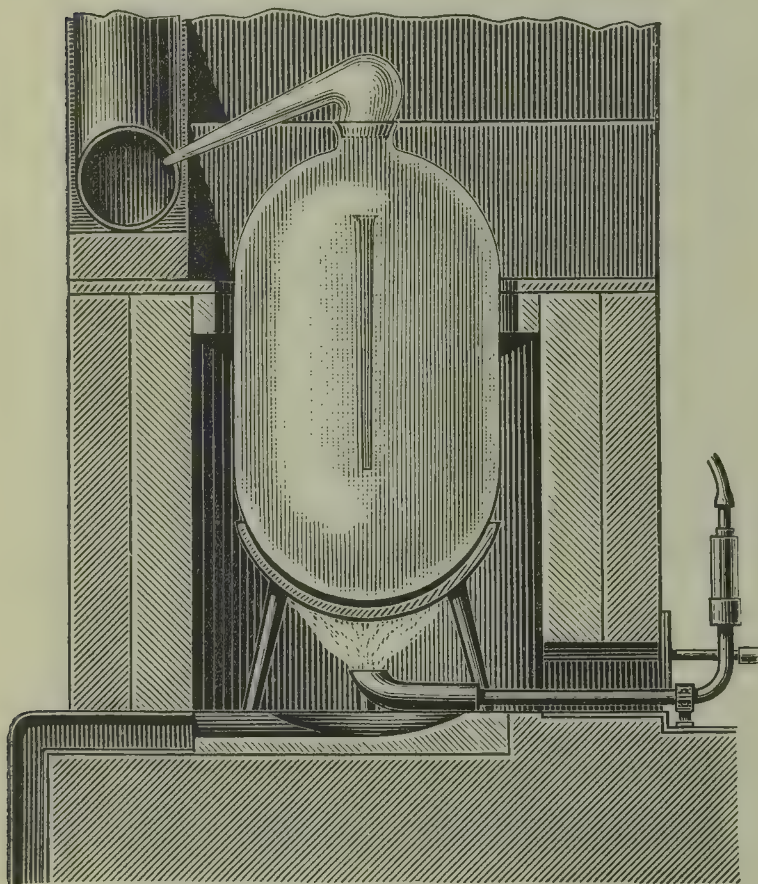


Fig. 367.

mann und einen Handlanger bei Tage und bei Nacht. Der durchschnittliche Brennstoffverbrauch ist 28 Pfd. Kohlen pro Ballon = 1 Mk. 75 Pf. (sage 16 Proz. des Gewichts der erzeugten Säure).

Ich verdanke folgende wichtige Mitteilungen und Zeichnungen über das Gridleysche Verfahren der Güte der Herren Gebrüder Chance zu Oldbury, wobei ich auch Angaben aus einem englischen amtlichen Berichte von Dr. Ballard, und meine persönlichen Beobachtungen in der Fabrik zu Oldbury benutze. Das Verfahren ist in Oldbury dadurch verbessert worden, daß zur Erhitzung der Retorten gewöhnliches Leuchtgas mittels Brennern nach dem Bunsenschen Prinzipe verwendet wird. Dies hat die Produktion bedeutend vermehrt, und sowohl Arbeitslohn wie Bruch der Retorten vermindert. Der Bruch hat in einem Zeitraume von zwei Jahren nur Kosten im Betrage von 30 Pfg. auf 1 Ton konzentrierte Säure verursacht; der Arbeitslohn betrug 1 s. 10 d. (gleich 1,83 Mk.), doch erniedrigt sich dieser Betrag ganz erheblich bei größerem Betriebe. Die auf 1 Ton konzentrierter Säure verbrauchte Menge von Leuchtgas (welches in der Fabrik selbst dargestellt wird) betrug in der ersten Periode mit allen Lecken und Fehlern 3500 Kubikfuß (also fast genau 100 cbm); später ist dieser Betrag noch geringer geworden. Fig. 367 (a. v. S.), Fig. 368 und Fig. 369 zeigen die Art und Weise, wie die vier Retorten aufgestellt sind und mittels eines gemeinsamen Gasrohres geheizt werden.

Fig. 368.



Man heizt erst die Retorten, bis in allen derselben die Säure vollständig konzentriert ist; alsdann läßt man frische Säure von 1,72 spez. Gewicht in die oberste Retorte einfließen, worauf die zur Verbindung der einzelnen dienenden Überläufe in Tätigkeit kommen, so daß die Säure von jeder Retorte in die nächst tiefere und von der untersten in einen Kühler läuft, aus dem sie in Ballons gefüllt werden kann. Der Prozeß geht Tag und Nacht voran.

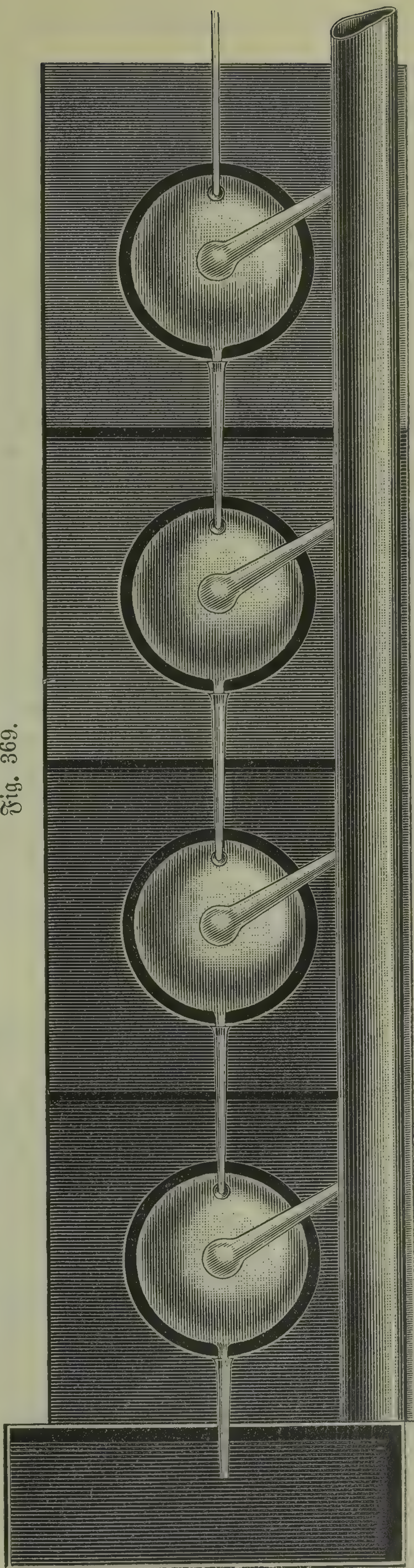
Ein großer Vorteil der Gridleyschen Einrichtung ist der, daß man dabei kein auf die Temperatur eines türkischen Bades geheiztes Retortenhaus braucht. Man schließt alle vier Retorten zum Schutz gegen Zugluft in ein Glasgehäuse ein, das ganz wie die Kapellen (Dunstabzüge) eines chemischen Laboratoriums eingerichtet ist. Dieses Gehäuse ist durch ein Rohr mit einem kleinen bleiernen

Koksturme, und dieser wieder mit dem Kamin verbunden, um alle aus den Retorten entweichenden Säuredämpfe noch zurückzuhalten.

In der bei Gebrüder Chance getroffenen Einrichtung kommen bei gewöhnlicher Sorgfalt Retortenbrüche überhaupt nie vor. Um aber doch gegen Unfälle vorgesehen zu sein, kommuniziert der Boden jeder Feuerung durch ein Rohr mit einem unterirdischen Behälter, welcher im Falle eines Retortenbruches die ausfließende Säure aufzunehmen hätte. Der Kühler für die Säure ist in der Art konstruiert, daß die heiße Säure zuerst durch ein Platinrohr fließt, in dem sie schon ziemlich viel Wärme abgibt; dann gelangt sie in einen doppelwandigen Bleikasten, in dem sie innerer und äußerer Wasserkühlung ausgesetzt ist. Von hier kommt sie vollkommen klar und etwa 60° warm heraus. (Selbstredend könnte man hier irgend einen der später zu beschreibenden, für Platinretorten konstruierten Kühler anwenden.)

Man kann bei diesem Verfahren die Säure nicht gut über 92 bis 93 Proz. bringen, was bei einer Vergleichung der Kosten mit denen anderer Verfahren nicht übersehen werden darf.

Ein dem Gridleyschen vollkommen ähnlicher Apparat, in dem nur die Glasretorten durch Porzellankessel mit Glashelmen ersetzt sind, wurde von J. Hughes (Amer. Pat. Nr. 339 552) konstruiert. Bowen (Engl. Pat. Nr. 2035, 1883) verfährt bei einem sonst ganz ähnlichen Apparate in der Art, daß die Dämpfe aus jeder tieferen Retorte immer in die nächst


Fig. 369.

höhere eingeführt werden, so daß aus der höchsten nur sehr wenig Schwefelsäure entweicht. (Obwohl dies auf den ersten Blick recht rationell scheint, so wird vermutlich doch dabei die Konzentrationsarbeit zu sehr gestört werden.)

Veitch (Engl. Pat. Nr. 7901, 1889) verwendet Retorten mit flachem Boden, eine über der anderen auf einer abgestuften Terrasse mit einem oben gemeinschaftlichen, sich nach hinten verengenden Feuerkanale. Die Feuerung befindet sich in dem weitesten, unteren Ende, von dem aus die Weite des Kanals nach oben zu abnimmt. Alle Retorten sind leicht sichtbar.

Penniman (Amer. Pat. Nr. 469439; Chem. Zeit. 1892, S. 353) läßt in einem staffelförmig aufgestellten Systeme von Glasretorten durch jede derselben einen Luftstrom streichen, um die Säure fortwährend in Bewegung zu erhalten und dadurch ein Springen der Retorten zu verhüten.

Glasretorten, zusammengesetzt aus einer unteren, aus Glas bestehenden Hälfte und einer oberen, aus beliebigem passenden Material bestehenden Kappe, beschreibt Schofield (Engl. Pat. Nr. 19780, 1891).

Über die Kosten der Konzentration in Glasretorten sind schon oben nach Lüty für intermittierend, nach Chance für kontinuierlich arbeitende Apparate genaue und wohl durchaus zuverlässige Angaben gemacht worden. Sie sind jedenfalls höher als bei Platinapparaten, und zwar ganz bedeutend höher bei intermittierendem Betriebe, wenn auch nicht gerade der Kohlenverbrauch achtmal so hoch wie bei Platinretorten kommt, wie dies hin und wieder angegeben wird. Andererseits scheint doch die von P. W. Hofmann gemachte Angabe über die Kosten der Konzentration zu Dieuze, wo täglich 2500 kg Schwefelsäure in Glas konzentriert wurden (A. W. Hofmann, Wiener Ausstell.-Ber. 1875, **1**, 188) auffallend niedrig, nämlich für 1000 kg konzentrierte Säure:

Kohlen 200 kg	4 Mk.
Arbeitslohn	3 „
Bruch der Retorten	1 „
	8 Mk.

Wenn man nach ihm die Vorsichtsmaßregel anwendet, die Glasretorten alle sechs Wochen auszuwechseln, mögen sie beschädigt sein oder nicht, so könnte man den Bruch fast gänzlich vermeiden und die Kosten für Glas auf 75 Pfg. vermindern. (Die viel höheren, von Payen angeführten Kosten, S. 737, beziehen sich auf eine jedenfalls viel schlechtere Art von Glasretorten.) Dies ist genau so viel, als Lüty angibt (S. 623), gilt aber eben nur von den besten englischen Retorten, wie sie Perceval Vickers und Co. in Manchester, Thomas Webb und Co. ebendaselbst und Chance Bros. in Smethwick liefern; in Deutschland konnte man sich solche nach Lüty nicht verschaffen.

Eine andere Angabe über die Kosten der Konzentration in Glasretorten findet sich in den Mineral Resources of the United States for 1886, p. 673, angeblich aus einer großen englischen Fabrik, wo täglich 8 Tons 66grädiger (84° D.) aus 60grädiger (71° D.) Gloverturmsäure [?] dargestellt werden:

	£	s.	d.
1 Ton Kohlen	0	16	0
Löhne und Aufsicht	2	0	0
Retortenbruch	0	8	0
Abnutzung und Kapitalzins auf £ 200 zu 50 Proz. im Jahre .	0	6	0
Kosten der Konzentration von 8 Tons	3	10	0
Kosten der Konzentration von 1 Ton	0	8	9

[Diese Angaben sind augenscheinlich völlig unzuverlässig. Die Kosten für Brennmaterial sind unsinnig niedrig, diejenigen für Arbeitslohn und Retortenbruch eher etwas zu hoch angesetzt. Ich sehe aus ähnlichen Gründen von der dort gegebenen Vergleichung mit den Kosten der Konzentration in einem Faure- und Keßlerschen Apparate ab.]

Bei dem Gridleyschen Apparate erspart man natürlich gegenüber dem gewöhnlichen System erheblich an Brennmaterial, Arbeit und Retortenbruch.

Für das System von Gridley-Chance betragen nach Tate (vergl. S. 744) die Anlagekosten von zwei Batterien zu vier Retorten für Erzeugung von 23 bis 25 Tonnen pro Woche 4000 Mk., und 2000 Mk. für das Gebäude. Man kann leicht Säure von 95 Proz. erhalten; für 97 Proz. braucht man mehr Zeit. Der Arbeitslohn beträgt nur 2 bis 3 Mk. pro Tonne der fertigen Säure; an Kohlen braucht man nur $^2/_3$ der für den alten Apparat gebrauchten Menge, etwa 500 bis 600 kg pro Tonne (dies stimmt nicht mit obigem; weiter unten ist dann auch nur von 250 kg die Rede). Der Bruch beträgt nur etwa eine Retorte auf 180 bis 200 Tonnen Säure, oder (zu 25 Mk. pro Retorte) etwa 1 Mk. pro Tonne. (In der Diskussion wurde erwähnt, daß der Bruch zeitweilig viel höher steigen könne.) Hoch konzentrierte Säure ist leichter in Glas als in Platin zu machen. Durch aufgelöste oder suspendierte Substanzen verunreinigte Säure ist mit diesem nicht gut zu verarbeiten, da sie viel Bruch verursacht.

Konzentration in Porzellanschalen oder Bechern.

Ch. Négrier u. Co. zu Pérrigueux haben einen Ofen zur Kondensation von Schwefelsäure von 50° B. auf 65½° B. in Porzellanschalen konstruiert (Engl. Pat. Nr. 1422, 1890; Deutsch. Pat. Nr. 61321, der in Fig. 370 (a. f. S.) im Schnitt gezeigt ist. Er besteht aus zwei parallelen Reihen von je acht Porzellanschalen, welche terrassenförmig aufgestellt sind, so daß die Säure durch Überläufe von einer in die andere läuft. Die Schalen sind halbkreisförmig, 0,305 m weit und 0,135 m tief. Die beiden auf derselben Höhe befindlichen Schalen ruhen in Eisenkesseln, welche Ausbuchtungen einer einzigen, quer über den Ofen reichenden Gußeisenplatte bilden. Zwischen die Porzellanschalen und die Eisenkessel kommt ein Asbesttuch zum Schutze der Schalen und zur Verhütung des Stoßens, zu welch letzterem Zwecke auch Porzellanstückchen in die Schalen eingelegt werden. Im Falle des Bruches einer Schale, der nur selten vorkommt, kann ihr Inhalt durch mehrere in den Eisenkesseln befind-

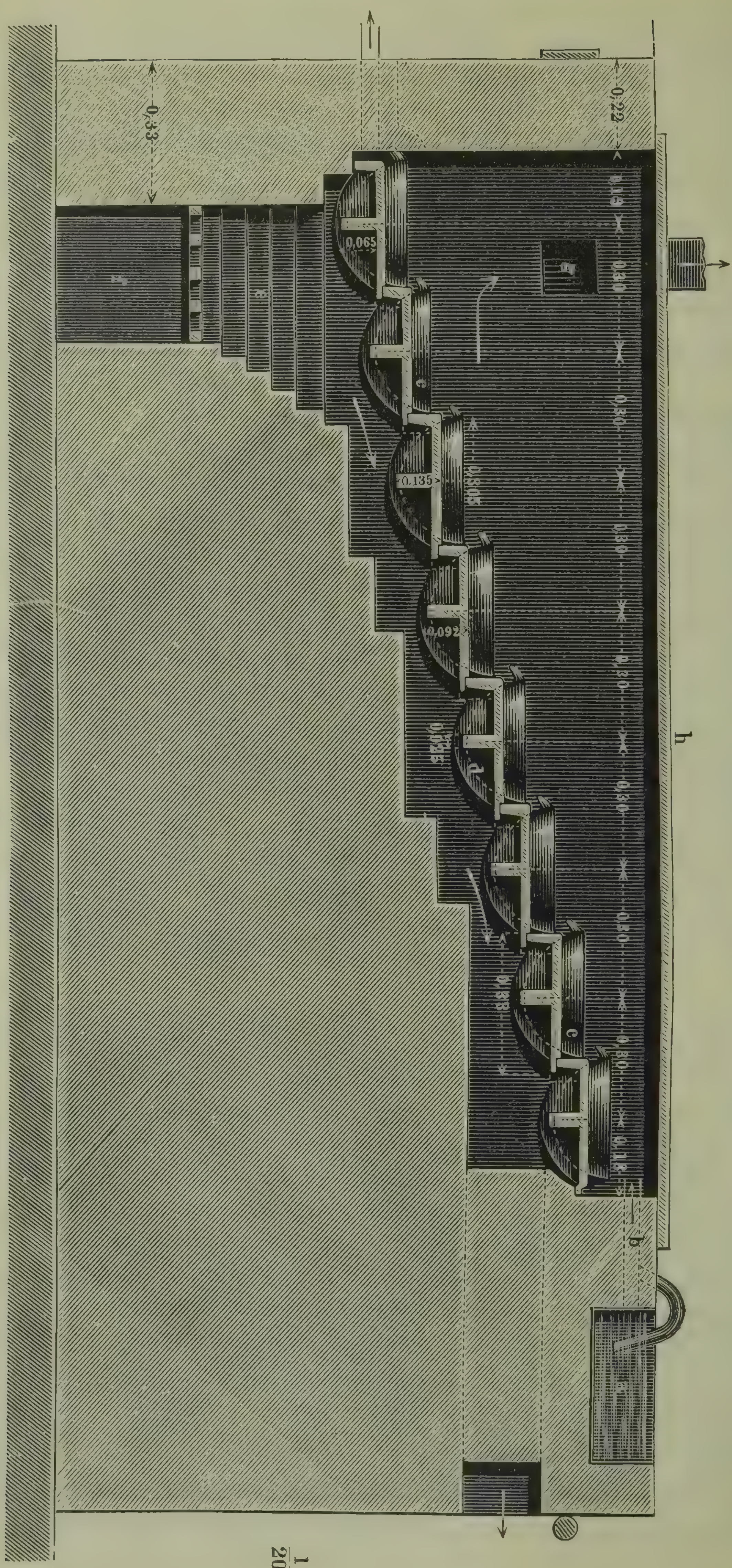


Fig. 370.

liche Löcher in den Feuerraum auslaufen; wenn man dies bemerkt, hält man die Säurespeisung an, hebt die Ofendecke auf und ersetzt die zerbrochene Schale durch eine neue, was nur zehn Minuten dauert. Eine Eisenplatte mit zwei Kesseln soll drei bis vier Jahr dauern [?]. Sie sind so geformt, daß der untere, als Feuerkanal dienende Raum von dem oberen, wo sich die Säuredämpfe entwickeln, vollkommen abgeschlossen ist; die Fugen werden durch einen Kitt von Asbest und Wasserglas dicht gemacht.

Wenn die Porzellanschalen in die Eisenkessel eingesetzt worden sind, schüttet man groben Sand bis zum oberen Rande der Schalen in den Zwischenraum ein. Jeder Kessel hat zwei Ansätze, welche verhindern, daß er nicht durch die beim Erhitzen stattfindende Ausdehnung in Berührung mit der nächst höheren Porzellanschale kommt. Das Mauerwerk oberhalb der Schalen besteht aus Quarzziegeln (Dinasziegeln), die Decke des Ofens aus Gußeisen oder Glasplatten. Die sauren Gase werden durch einen Wasserstrahl oder sonstwie abgesaugt und kondensiert oder nicht. Die Hitze der aus dem Ofen entweichenden Gase dient zur Konzentration der Säure von 50 auf 60° B. in einem ähnlichen Apparate oder aber in Bleipfannen.

Die Zeichnung zeigt bei *a* den zur Speisung dienenden Behälter, bei *b* einen der zwei zum Ablauf der Säure dienenden Bleiheber, bei *c c* eine der beiden parallelen Schalenreihen, bei *d* die Eisenkessel (0,092 m tief), *e* Feuerung, *f* Aschenfall, *g* Austrittsöffnung für die Dämpfe, *h* eiserne oder gläserne Decke.

Nach Angabe der Erfinder soll ein solcher Apparat 900 bis 1000 kg konzentrierte (d. h. $65^1/_2$° B.) Schwefelsäure aus 60grädiger Säure mit Aufwand von 13 Proz. mittelmäßiger Kohle machen; zur Konzentration von 53° B. auf $65^1/_2$° B. braucht man 21 Proz. Kohle. Die Kosten eines Apparates betragen insgesamt 400 Mk.

Nach weiteren Angaben in dem deutschen Patent des Erfinders (Nr. 61321) sollen die Öfen in zwei Reihen angelegt werden, und zwar die eine für Konzentration bis 62° B., bis zu welcher Stärke keine sauren Dämpfe entweichen, die zweite bis zu einer Konzentration von 66° B. Der Zufluß der Säure in die oberste Schale der ersten Reihe wird so geregelt, daß sie aus der untersten Schale mit der Stärke von 62° B. durch eine Rinne in die Schalen des zweiten Ofens abfließt. Nur dieser braucht dann die oben erwähnte Gußeisen- oder Glasdecke zu besitzen.

In dem Négrierschen Apparate kann man die schmutzigste Gloverturmsäure verarbeiten, welche für Glas- oder Platinretorten ganz unbrauchbar wäre, hier aber infolge der oftmaligen Sedimentierung in den Schalen ganz klare Säure liefert. Dies ist ein großer Vorteil; aber man kann nicht gut starke Säure machen, und der Apparat scheint auch wenig geeignet für Massenproduktion.

Augenscheinlich müssen nicht nur die Porzellanschalen von bester Qualität sein, sondern es muß auch jede Unregelmäßigkeit in der Feuerung vermieden werden. Die gußeisernen Unterlagen werfen sich leicht und werden dann ein Springen der Schalen hervorrufen können; sie werden daher neuerdings teilweise oder ganz durch feuerfesten Ton ersetzt.

Kretzschmar (Chem. Zeit. 1892, S. 418) macht nähere Mitteilungen über von ihm erbaute Apparate nach Négriers Verfahren. Von vier zusammengebauten Öfen streichen die Gase unter drei Reihen von Bleipfannen, wo sie die Kammersäure auf 58 bis 60° B. (67 bis 71° D.) konzentrieren und auf 145 bis 149° C. erwärmen. Pro Tag und Ofen erhält man durchschnittlich 1257 kg 66grädige Säure (welche wirkliche Stärke das bedeutet, ist nicht angegeben; es ist also wohl die ordinäre 66grädige Säure = 93 Proz. H_2SO_4 gemeint), mit einem Verbrauch von 23½ kg ziemlich geringer englischer Gruskohle auf 100 kg Säure. Der Bruch an Porzellanschalen belief sich monatlich auf fünf Stück von 64, zu 4 Mk., als pro 100 kg Säure = 1,28 Pfg. Dieser Bruch verringerte sich jedoch sehr, als die gußeisernen Platten, in denen die Porzellanschalen sitzen, durch solche aus feuerfestem Ton ersetzt wurden. Die Säuredämpfe von je zwei Öfen gehen in einen Kondensator von Blei, der in eine Kühlschlange und schließlich in ein senkrechtes Rohr übergeht, in dem ein Strahl von komprimierter Luft (oder ein gut ziehender Schornstein) den nötigen Zug hervorruft. Bei Vergleichung mit Platinapparaten ist nicht zu übersehen, daß man in letzteren nicht Gloversäure oder salpeterhaltige Schwefelsäure benutzen kann, daß aber der Négrier-Apparat erheblich mehr Raum und Bedienung [auch mehr Brennmaterial!] braucht.

In Stolberg mußte man das auch dort eingeführte Négrier-System wegen des viel zu hohen Kohlenverbrauchs, der geringen Leistung und des häufigen Springens der Schalen wieder aufgeben (1902).

Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 317) ist übrigens schon vor Négrier das System von stufenweise angeordneten Porzellanschalen angewendet worden, nämlich in Nordamerika von W. H. Adams, der es im Jahre 1887 beschrieben hat.

Nach Pierron (Monit. scient. 1900, p. 366) hat Benker in Frankreich eine Anzahl von Apparaten zur Schwefelsäurekonzentration gebaut, die aus Porzellanschalen mit einem Überzuge aus einer speziellen Schutzmasse bestehen und durch verschiedene kleine Feuer geheizt werden. Das Ganze ist in einer Kammer aus Volvic-Lava eingebaut; die Schalen brechen nur selten.

Nach direkten Mitteilungen von Herrn Benker (1902) baut er solche Systeme von 20 Schalen seit 10 Jahren mit bestem Erfolge. In einer spanischen Fabrik braucht man damit nur 9 Tle. Koks für 100 Tle. Handelssäure von 92 bis 93 Proz. Die Säure sei viel reiner als aus Platinkesseln. Man benutzt sie sogar (aus Kiesen von Sain-Bel), nachdem sie zur Abscheidung der Eisensalze auf 97 bis 98 Proz. konzentriert ist, nach der Verdünnung mit destilliertem Wasser als Akkumulatorensäure. Überhaupt dient sie besonders zur Darstellung von reiner, wasserheller Säure, aber auch zur Verwertung von Abfallsäuren (s. u.). Dieses System ist in Fig. 371 und 372 gezeigt. Zwei parallele Kaskaden von je 20 Schalen liefern täglich 4500 kg gewöhnliche 66grädige Säure oder 3200 bis 3400 kg Säure von 97 bis 98 Proz. H_2SO_4, die erstere mit einem Aufwand von 12 bis 15 Proz. Koks (oder Koks mit Kohle gemischt), die letztere mit 18 bis 20 Proz. Koks. Der ganze Apparat kostet etwa 10 000 Frks., einschließlich der Vorkonzentration auf 60° B. Die letztere

Fig. 371.

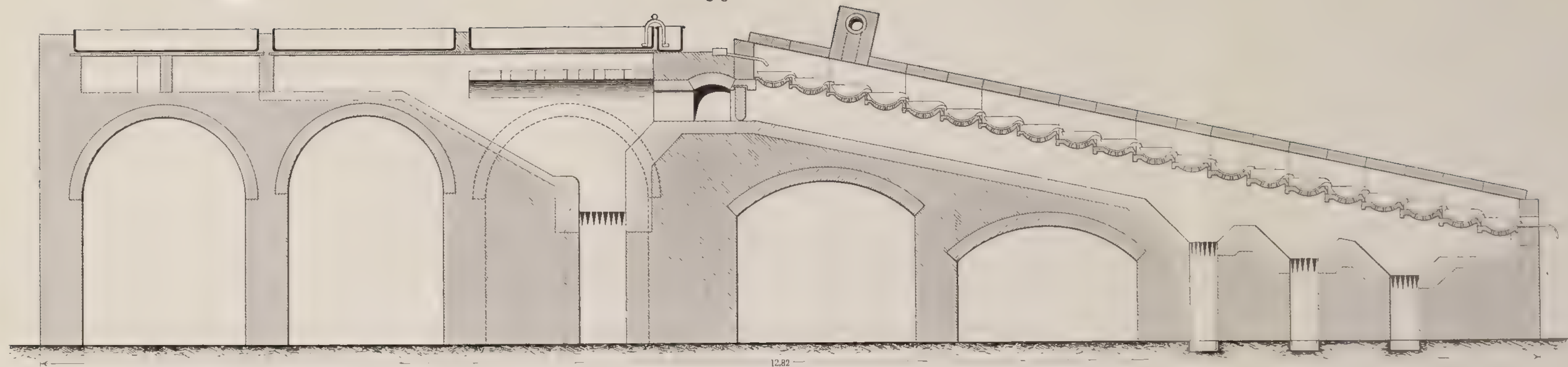


Fig. 372.

3,50

2,30

7,15

12,82

Fundament

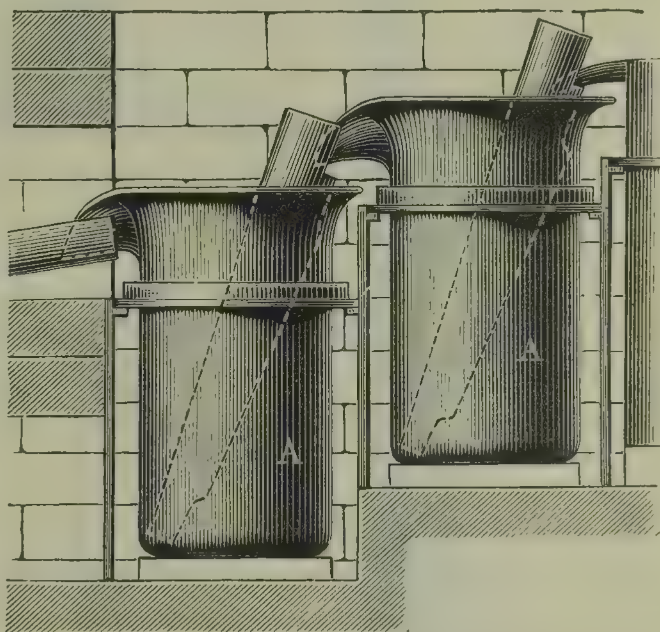
Maſsstab 1:50

besitzt eine besondere Feuerung, die jedoch nur für den Anfang in Funktion tritt, da später die Abhitze der Schalenbatterie mehr als genügend zur Heizung der Bleipfannen ist. Die Schalenbatterie wird durch drei Feuerungen allmählich erhitzt; die unteren Schalen ruhen auf durchbrochenen Tonschalen, die oberen auf Gußeisenschalen. Die Porzellanschalen sind mit einem dünnen, feuer- und säurefesten Kitt überzogen, der auch zur Reparatur gesprungener Schalen dienen kann. Übrigens kommen solche Brüche sehr selten vor; z. B. in St. Denis während $3^1/_2$ monatlicher Arbeit, meist auf höchst konzentrierte Säure, nur zwei Schalen, die jede 5 bis 6 Frcs. kosten und mit einer Betriebsstörung von nur 2 bis 3 Stunden eingesetzt werden.

Die Schalen werden alle sechs bis acht Wochen gereinigt und alle sechs bis acht Monate ausgewechselt. Die Decke über denselben besteht aus Volvicsteinen. Die Feuergase und Säuredämpfe sind vollständig voneinander getrennt, indem die Schalen durch Asbest-Wasserglasmörtel eingekittet werden. Die Kondensation der Säuredämpfe geschieht in großen ausgebleiten Kasten, gefüllt mit Steingutbrocken in Erbsengröße. Die letzten (stärksten) Schalen werden, wie man aus Fig. 372 sieht, nicht mehr direkt geheizt; nur auf diesem Wege kann man leicht Säure von 98 Proz. H_2SO_4 gewinnen, weil nur bei relativ mäßiger Hitze und bei nicht zu starkem Sieden eine Dissoziation des H_2SO_4 vermieden werden kann. Die Destillatsäure zeigt nur 4 bis 8° B., und so entsteht nur sehr wenig davon, weshalb der Apparat sehr ökonomisch arbeitet.

Eine dem Négrier-System im Prinzip sehr ähnliche Batterie aus Glasbechern, neuerdings aber teilweise oder ganz ebenfalls durch Porzellanbecher ersetzt, wird in verschiedenen Patenten von Webb und ganz ähnlich von Levinstein beschrieben.

Fig. 373.



Webbs erste Patente sind die englischen Nr. 2343, 17 407 und 18 891 von 1891, und das Deutsche Nr. 61 752. Wie die Fig. 373 und 374 (a. f. S.) zeigen, besteht sein Apparat aus einer stufenweise angeordneten Batterie von 14 oder 16 Glas- (oder Porzellan-) Bechern, etwa 28 cm weit und 55 cm hoch, mit Überlaufschnauzen, die in bewegliche, schief stehende, etwas konische Glasröhren in den nächst unteren Becher münden, so daß die Säure von jedem höheren immer auf den Boden des nächst unteren Bechers, und aus dem letzten durch einen Kühler in die Versandgefäße fließt. Alle zusammen sind in einer gemeinschaftlichen Heizkammer eingeschlossen; die Dämpfe werden oberhalb derselben fortgeführt. Jeder Becher und jedes Rohr kann von oben her fast ohne Betriebsstörung ausgewechselt werden. Eiserne Platten stützen den Boden, und ebensolche, mit entsprechenden Ausschnitten, umfassen den oberen Rand; die letzteren, mit ihren

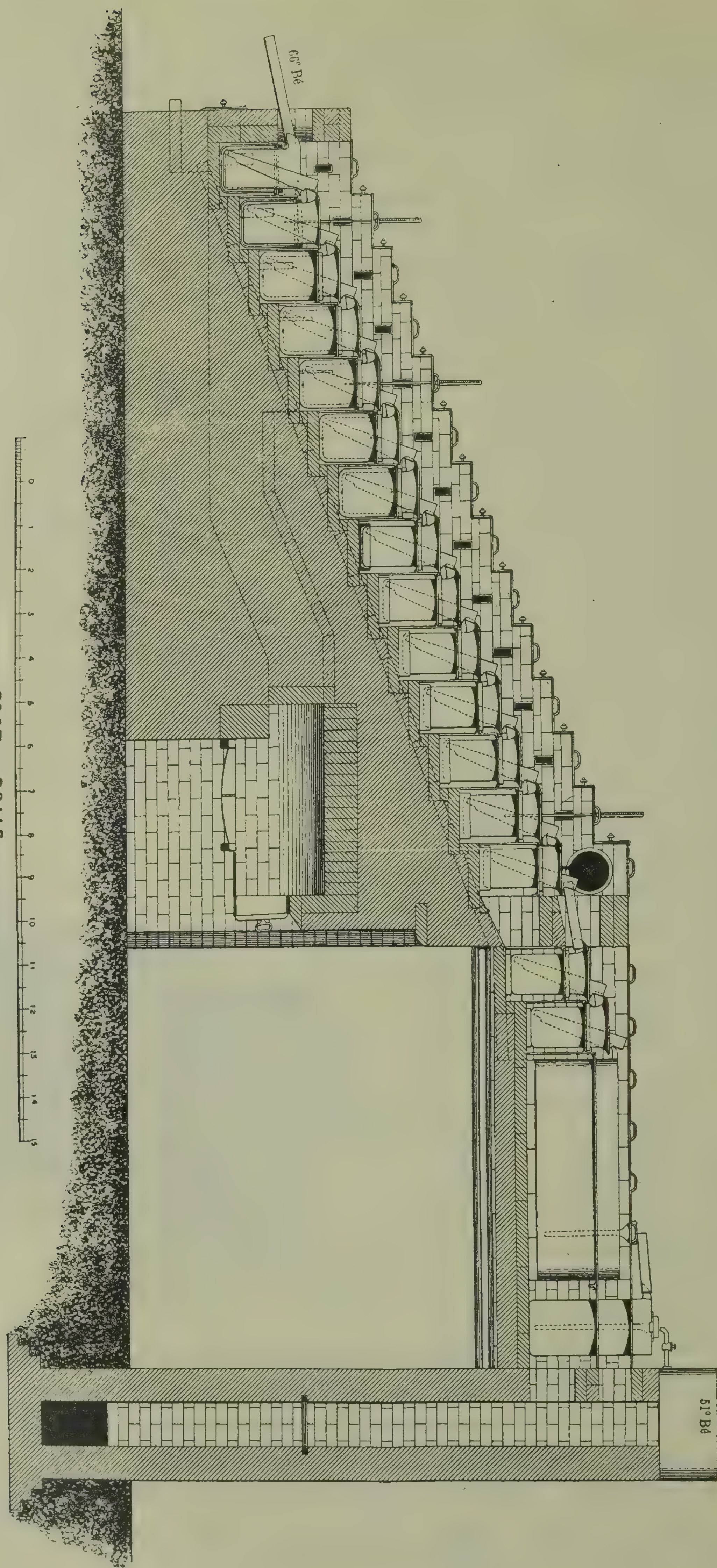


Fig. 374.

senkrechten Fortsetzungen nach unten, schließen den Heizraum von dem darüber befindlichen Dampfraume ab. Die Feuergase umgeben die unteren Teile der Becher und dienen zuletzt zur Vorwärmung der frischen Säure. Großes Gewicht wird darauf gelegt, daß die Säure immer auf den Boden des nächst unteren Gefäßes fließt, dort die schon konzentrierte Säure nach oben drängt und sich mit ihr gründlich mischt.

Die Kosten eines Apparates von 14 Bechern betragen (abgesehen von der Patentgebühr) 1200 bis 2000 Mk. Gewöhnlich arbeiten zwei derselben zusammen. 14 Becher produzieren stündlich einen Ballon (sage 90 kg) Säure von 1,838 aus Säure von 1,74 spez. Gewicht, mit einem Verbrauche von weniger als 25 kg Koks. Ein Mann kann vier Batterien zu 14 Bechern bedienen, in welchem Falle der Arbeitslohn nur 2 d. pro Ballon (etwa 2 Mk. pro Tonne) beträgt. Eine Batterie macht 5 bis 6 Tonnen starke Säure pro Woche aus Säure von 1,60 oder 11 bis 12 Tonnen aus Säure von 1,74 spez. Gewicht.

Der Bruch bei diesem Apparate war anfangs sehr stark, solange nur Glasbecher verwendet wurden, wurde aber sehr vermindert, seitdem die drei niedrigsten Becher durch Porzellangefäße ersetzt worden sind; nach spezieller Erfahrung muß ich hinzufügen, daß es sich weit mehr empfiehlt, alle Becher aus Porzellan zu machen, wie sie von Webb geliefert werden. Man reguliert die Speisung mit Säure mittels eines Thermometers, das sich in dem viertuntersten Becher befindet. Man braucht keine Bleipfanne zur Vor-Konzentration, und kann sehr gut mit schmutziger Säure, auch gemischten Abfallsäuren von der Dynamitfabrikation u. s. w. arbeiten. Die durch Bruch oder sonst ausfließende Säure ist leicht aufzufangen und wieder zu benutzen.

Levinsteins Patente sind: die englischen Patente Nr. 19213, 1892; Nr. 2476 und 2835, 1893; Nr. 22844, 1894; die deutschen Patente Nr. 76402, 77331, 80623. Der Apparat ist in allen wesentlichen Prinzipien gleich demjenigen von Webb, enthält aber Abänderungen in den Überlaufröhren u. s. w. Die Becher haben hier runde Böden und sitzen in entsprechenden Metallschalen. Nach einem der späteren Patente von Levinstein werden die verdünnten Dämpfe aus dem oberen und die konzentrierten aus dem unteren Teile der Batterie besonders abgeführt, was sehr zweckmäßig zu sein scheint.

Ganz ähnlich ist auch wieder der Apparat von Bradbury (Engl. Pat. Nr. 22327, 1893) und diejenige von Scott (Engl. Pat. Nr. 17215, 1894).

In den letzten Jahren hat Webb seinen Apparat in Einzelheiten verbessert. Nach Engl. Pat. Nr. 29884, 1896 wird die Feuerung so eingerichtet, daß die Flamme eines Gasgenerators vom unteren nach dem oberen Teil zieht. Nach den 1901 in seinen Prospekten gegebenen Bildern liegt der Feuerherd ungefähr in der Mitte der Batterie, und mehrere senkrechte Röhren führen oben die Dämpfe in ein Hauptrohr und dann in einen Kondensator für die Säurenebel. Nach Engl. Pat. Nr. 1516, 1901 bestehen die Becher aus einem äußeren und einem inneren darin stehenden Gefäße. Das letztere hat unten Seitenöffnungen, und reicht oben über die Überlaufschnauze des äußeren

Gefäßes hinaus, so daß die Flüssigkeit in zwei Vertikalschichten geteilt wird. Der Becher hat oben eine abnehmbare Schnauze.

In England sind viele derartige Apparate gebaut, teilweise aber schon wieder aufgegeben worden, teils weil selbst bei Anwendung von Porzellan- oder Steinzeugbechern zu viel Bruch vorkam, teils weil man zu viel Kohlen brauchte und teils weil man die Säuredämpfe nicht bewältigen konnte, die öfters sogar die Schornsteine ganz ruinierten. Zahlreiche Klagen darüber finden sich in den Alkaliberichten der letzten Jahre. Jedenfalls liegt auch hier die Schuld an der Bildung von Säurenebeln, wohl auch an der im 11. Kapitel näher zu besprechenden Schwierigkeit der Kondensation von Schwefelsäureanhydrid.

Diese Schwierigkeit will Webb (Engl. Pat. Nr. 1515, 1901) dadurch beheben, daß er einen Röhrenkühler mit Wassermantel anwendet, durch den die Dämpfe hindurchströmen müssen, und zwar unter etwas Druck, indem die Röhren da, wo sie in das Säuregefäß eintreten, etwas verengt sind.

Nach persönlichen Beobachtungen aus dem Jahre 1902 führt der hohe Kohlenverbrauch und der starke Bruch in England immer mehr zum Ersatze der Webbschen Apparate durch andere, insbesondere Keßler-Öfen. Nach dem 38. Alkali Report, p. 128 hat Webb jetzt auch die Gefäße einzeln mit Helmen und Abführungsröhren in einen von den Feuergasen getrennten Kondensator versehen, was seinen Apparat demjenigen von Gridley (S. 744) ganz ähnlich macht. Diese Konstruktion ist beschrieben in einem neuen Patente (D. R.-P. Nr. 135 886) von T. G. Webb und Webbs Patents Limited. Der neue Apparat besteht aus treppenförmig aufgestellten Doppelbechern, nämlich je einem Außengefäß und einem ziemlich dicht anliegenden Innengefäße. Das äußere ist ein Becher mit an einer Seite etwas emporstehendem Rande und an der entgegengesetzten Seite mit einer Ablaufschnauze, die in das Innengefäß des nächst unteren Bechers mündet. Die Innengefäße besitzen am Boden Öffnungen, durch welche die Säure in den Zwischenraum zwischen beiden Gefäßen eintreten kann. Die Ränder können auch so eingerichtet sein, daß man einen Deckel mit Knierohr aufsetzen kann, der in ein gemeinsames Abzugsrohr für die Dämpfe mündet. Die Säure läuft immer zuerst in das innere Gefäß und dann in den Zwischenraum zwischen diesem und dem äußeren, und von dort wieder in das nächst tiefere.

Nobel (Deutsch. Pat. Nr. 10 149) kombiniert Gußeisen, das von dampfförmiger Schwefelsäure nicht angegriffen wird, mit Porzellan wie folgt. Ein Gußeisenrohr ist inwendig mit Vorsprüngen versehen, auf denen durchbohrte Porzellanschalen ruhen. Durch die Öffnung jeder Schale geht ein Glasstab bis zur nächsten Schale hinunter, was das Herumspritzen der Säure beim Überfließen verhindert. Wenn alle Schalen gefüllt sind, erhitzt man die Gußeisenröhre von außen und zieht sowohl die Dämpfe wie auch die konzentrierte Säure am Boden ab.

Eine Kombination einer Säule mit einer Becher-Stufenbatterie wird von Guttmann beschrieben (Deutsch. Pat. Nr. 104 753 und 109 247). Glas- oder Porzellanbecher mit Überläufen sind in einer senkrechten Spirallinie angeordnet; die Becher stehen auf eisernen Schalen, die an gekrümmten, in

Angeln gehenden Türen befestigt sind. Die letzteren in ihrer Gesamtheit bilden eine senkrechte Säule, in deren Innern die Feuergase die Becher umspülen. Die Verbrennungsluft kann durch die verlorene Hitze des Apparates vorgewärmt werden.

Nach dem 38. Alkali Report, p. 128 ist in England ein Guttmannscher Apparat errichtet worden, aber mit Koksfeuerung statt der Gasfeuerung und anderen Abänderungen.

Die Adamson Chemical Company (Deutsch. Pat. Nr. 104 679) konzentriert Schwefelsäure in zwei horizontalen Steinzeug-Cylindern, von denen eine Anzahl von senkrechten, am Boden geschlossenen Steinzeug- oder Glasröhren in das Feuer hinabhängen, so daß dadurch die Feuerfläche vergrößert wird. [Dies ist das System der Fieldschen Röhren, das schon von De Hemptinne zur Schwefelsäurekonzentration vorgeschlagen, aber nie praktisch durchgeführt worden ist; Beschreibung in der 1. Aufl. d. W. **1**, 471.]

Konzentration in Platingefäßen.

Die früher angewendete Form von Platinretorten (Blasen) ist in der 1. Aufl. d. W. **1**, 487 bis 492 und in der 2. Aufl. **1**, 630 ff. ausführlich beschrieben und abgebildet; daselbst sind auch Angaben über Größe, Kosten und Leistungsfähigkeit der früheren Retorten gegeben, was aber alles jetzt veraltet ist. Wir werden daher nur die neueren Formen der Platingefäße beschreiben.

Infolge der drohenden Konkurrenz, welche den Platinblasen gemacht wurde, erst durch die Verbesserungen in den Glasretorten, später durch den kombinierten Platinbleiapparat von Faure und Keßler, haben die beiden großen Fabrikanten von Platinapparaten (Desmoutis, Quennessen u. Co. in Paris und Johnson, Matthey u. Co. in London) die Konstruktion der Platinblasen wesentlich verbessert, und sie namentlich viel leichter gemacht, indem die größte Stärke nur in dem, dem Feuer direkt ausgesetzten Boden beibehalten wurde. So hatten z. B. Johnson, Matthey u. Co. schon 1867 zu Paris einen Apparat für 5000 kg täglich zu nur 41 000 Frcs., und einen solchen für 8000 kg täglich zu 62 500 Frcs. ausgestellt. 1876 empfahlen sie schon leichtere Apparate, die für Produktion von 4500 bis 5000 kg Säure täglich £ 1200, für 7500 bis 8000 kg Säure £ 1750 kosteten. Alle diese sind jetzt als veraltet anzusehen. Die heute gebräuchlichen Apparate sind größtenteils nach den Systemen von Prentice oder Delplace konstruiert, die hier gezeigt werden sollen.

Der Apparat von Prentice (Fig. 375 bis 377) besteht aus folgenden Teilen.

Der Kessel *B* ist nicht mehr (wie früher allgemein) von runder Form, sondern länglich viereckig oder oval, und zwar für eine Produktion von 4000 bis 5000 kg 66 grädiger Säure in 24 Stunden 0,92 m lang und 0,46 m breit; die Säure tritt am hinteren Ende ein und am vorderen wieder aus

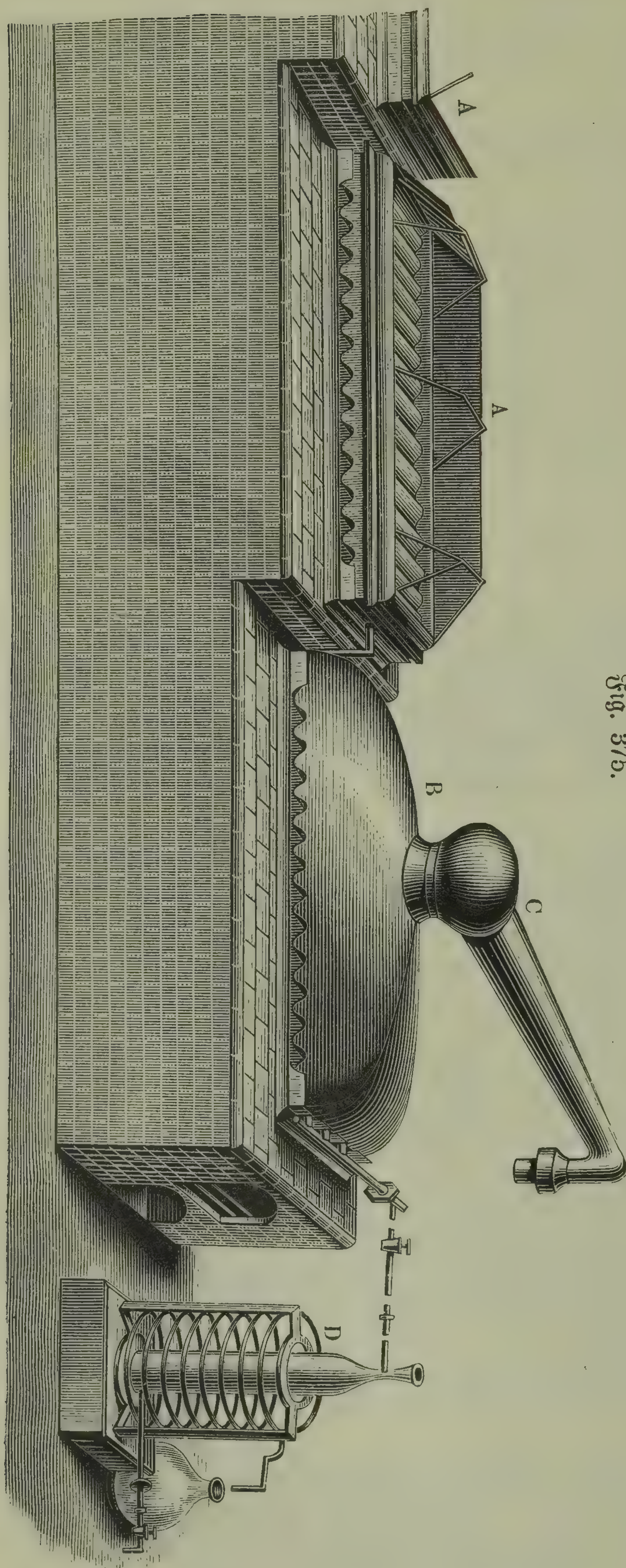


Fig. 375.

(Fig. 376 und 377, nach der Zeitschr. f. chem. Großgew. **1**, 90); ein Heber ist nicht mehr vorhanden, sondern wird durch einen Überlauf ersetzt. Ein solcher Kessel wiegt einige 20 kg und kostete bei früheren Platinpreisen inklusive Auslauf, Kühler, Eisenring u. s. w. etwa 20 000 Mark.

Außerdem liefert die Firma noch zur vorgängigen Konzentration Platinpfannen mit gewelltem Boden, nach Prentices Patent, wie sie Fig. 375 bei *A* zeigt; doch können statt dieser auch gewöhnliche Bleipfannen vorhanden sein.

Genauere Angaben über diese Apparate sind von Direktor Stroof aus Griesheim in der Chem. Industr. **1**, 194 gemacht worden; man hat dort drei solcher Apparate, bestehend aus je einem geschlossenen Kessel mit Helm, 900 mm lang und 450 mm breit, und je zwei offenen Pfannen, 1250 mm lang und 450 mm breit; letztere sind 120 mm hoch, und befindet sich am oberen Rande eine um die Platinpfanne laufende Rinne, welche an zwei Stellen mit Abläufen

versehen ist. Die Pfanne hat eine doppelte Bleibedachung mit dazwischen zirkulierendem Wasser; ein 52 mm weites Bleirohr führt die nicht kondensierten Dämpfe senkrecht in die freie Luft. Die sich an der inneren Wand kondensierenden Flüssigkeiten gelangen in die Rinne und fließen aus dieser ab, wobei sie einen hydraulischen Verschluß bilden. Dazu gehören noch sechs Bleipfannen mit 23 qm Heizfläche. Die Feuerung wird durch außerhalb angebrachte Gasgeneratoren bewirkt. Täglich werden in dem Systeme 6000 kg Schwefelsäure von 1,843 aus Kammersäure von 1,55 konzentriert, wozu 1300 bis 1350 kg Förderkohlen aus dem Saarbecken erfordert werden. Die Säure läuft aus den Bleipfannen 125 bis 135° C. warm und mit 1,68 spez. Gew. (bei 15°); in der ersten Platinpfanne kommt sie auf 1,74 und 195°, in der zweiten auf 240 bis 250° und 1,81 spez. Gew.; unter dem Bleidache der ersten Pfanne zeigt das Thermometer 90°, in der zweiten 130°. Die an der Wand sich kondensierende Flüssigkeit ist bei der ersten Pfanne Wasser, bei der zweiten Schwefelsäure von 1,03 spez. Gew., das Destillat des mit Helm versehenen Kessels hat 1,45 spez. Gew. Der Apparat bewähre sich in jeder Weise; der geschlossene Kessel inklusive Nebenapparaten wiegt 18 kg und jede Pfanne 9 bis 10 kg.

Fig. 376.

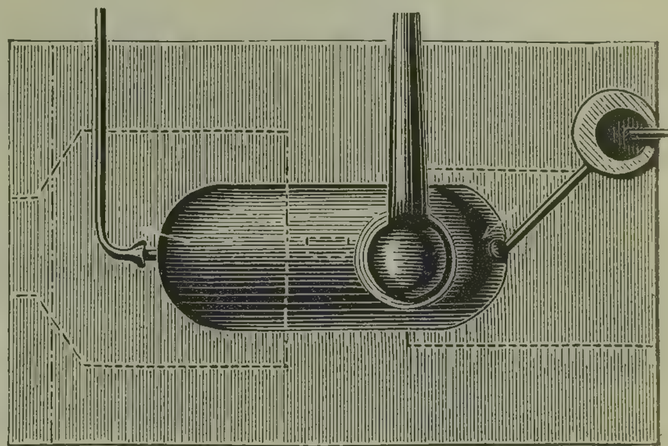
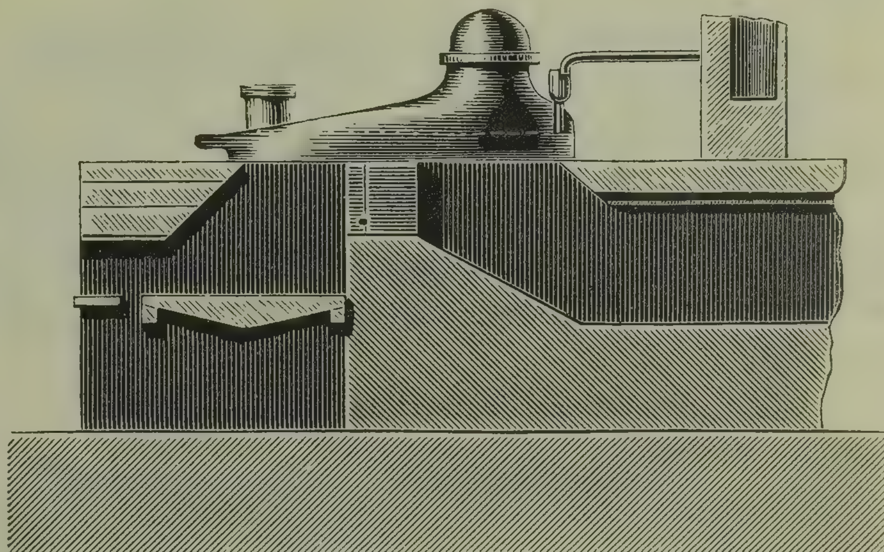


Fig. 377.



Diese Mitteilungen wurden von Stroof in der Chem. Industr. 1879, S. 309 durch folgende weiter ergänzt. Die Leistungsfähigkeit des Apparates hat sich von 6000 auf 10 000 kg Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,843 täglich erhöht. Da bei der früheren Einrichtung, wo das intensivste Feuer den Kessel mit der stärksten Säure traf, das Platin sehr angegriffen wurde, so veränderte man diese Einrichtung, indem jetzt die Platinpfanne mit der schwächeren Säure direkt über das Feuer gesetzt wurde; dieses geht dann unter die zweite Platinpfanne, darauf unter den Kessel, wo die Säure vollständig konzentriert wird, und zuletzt noch unter sechs Bleipfannen mit etwa 30 qm Oberfläche, in denen die erforderliche Kammersäure auf 60° B. konzentriert wird. Man kann jetzt die Temperatur der ersten Pfanne, in welcher nur Wasser zur Verdampfung kommt, ohne Bedenken für die Haltbarkeit des Platins aufs Äußerste steigern. Der Kohlenverbrauch hat

sich übrigens relativ nicht geändert. Sehr vorteilhaft wirkte der Ersatz der Bleikühlröhren für die Destillatsäure durch ein 1500 mm langes und 50 mm weites Kühlrohr aus Platina, welches von einem Kupferrohr umgeben ist (also ähnlich wie bei Delplace; vergl. unten). Die Säure hat beim Einlaufen

in die erste Pfanne	133° C. und wiegt bei	15° C.	58,5° B.
„ „ zweite „	218° „ „ „ „	15° „	63,0° „
„ den Kessel	280° „ „ „ „	15° „	65,2° „

Das Destillationsprodukt zeigt

bei der ersten Platinpfanne	0° B.
„ „ zweiten „	10 bis 12° B.
„ dem Kessel	43 „ 45° „

Eine Vergleichung der Anschaffungskosten der verschiedensten Systeme zeigt Folgendes:

	Konzentrierte Säure kg	Kostet Francs	Kostet für 100 kg Säure Francs	Konzentriert bei gleichen Anlagekosten
Kessel alter Konstruktion .	7 500	94 000	1250	38
System von Desmoutis und Co.	4 800	30 000	625	76
System von Faure und Keßler	5 000	30 000	600	79
System von Prentice .	10 000	47 000	470	100

Dieses günstige Verhältnis beruht bei dem Systeme von Prentice neben der niedrigen Säureschicht (welche es mit den meisten neueren Systemen teilt) auf der durch die Wellenform des Bodens im Verhältnis von 1,57 : 1 vergrößerten Heizfläche.

Ein anderes von Johnson Matthey u. Co. ausgeführtes System ist das von Gustave Delplace (Namur, Sainte-Croix 7), welches in Fig. 378 bis 380 gezeigt ist. Es sind hier zwei Blasen *AA* und *BB* miteinander verbunden. *AA* ist der erste Platinkessel, welcher Säure von 60° B. und das Destillat von *BB* empfängt. *BB* der zweite Platinkessel, in welchem zusammen mit *AA* die Konzentration bis zu einer Stärke von 79 bis 80 Proz. SO_3 fortgesetzt werden kann. *CC* sind Helme und Arme, mit Abfluß bei *D*, für das starke Destillat, während der schwächere, nicht kondensierte Dampf bei *E* fortgeht. *F* ist ein flaschenförmiger Kühler zur Aufnahme der konzentrierten Säure aus den Kesseln. *G* ist ein Ansatz des ersten Kessels zur Aufnahme der Bleipfannensäure und der Destillatsäure von *BB*. *H* ein Rohr zur Aufnahme des kondensierten Destillates, um es nach *AA* zurückzuführen.

Nach Delplace kann man in diesem Apparate die Säure auf 79 oder selbst 80 Proz. SO_3 bringen, was früher noch nie mit kontinuierlich arbeitenden Platinapparaten erreicht worden war, und was in den mit Blei bedeckten Platin-

Fig. 378.

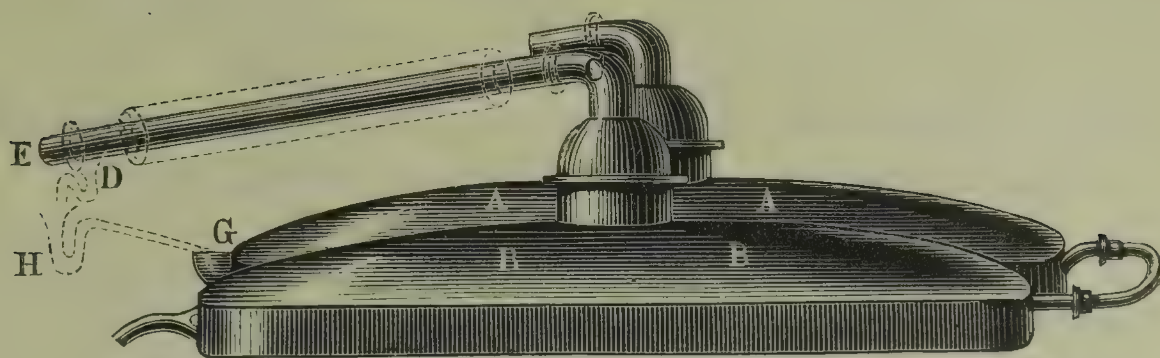


Fig. 379.

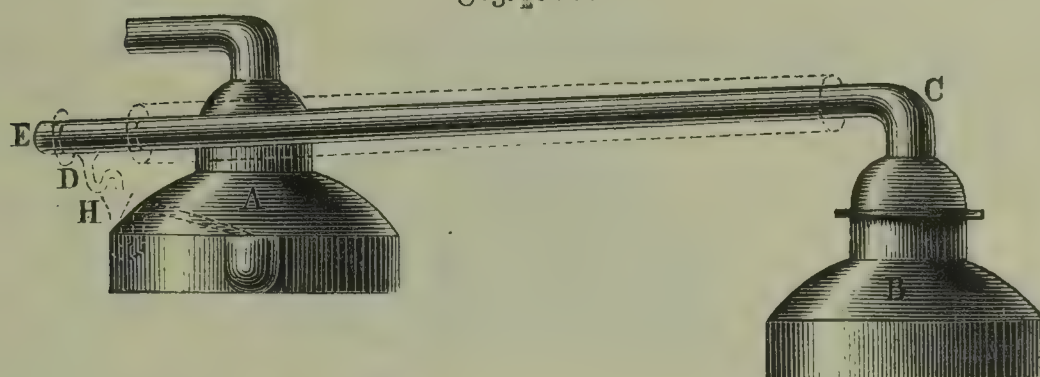


Fig. 380.

schalen (System Faure und Keßler) ganz unmöglich ist. Diese stärkste Säure, welche bei der Fabrikation von Dynamit u. s. w. unentbehrlich ist, wird so gemacht, daß man die Destillatsäure bis zu 62 oder 63° B. gehen läßt und letztere immer wieder in den Kessel zurückbringt, wo sie als reine Säure dient. Um die gewöhnlich sogenannte 66grädige Säure zu machen, welche nur 73 bis 76 Proz. SO_3 enthält, läßt man die Destillatsäure nur auf 5 bis 15° B. gehen, je nach der Schnelligkeit der Arbeit, bei einer Stärke der Eintrittssäure von 60° B.

Nach weiteren schriftlichen Erläuterungen von Herrn Delplace bewirkt die lange Form der Kessel, nach fünfjährigen Erfahrungen, daß die Säure nicht, wie bei den runden Kesseln oder Schalen, Eisensalze absetzt, welche die Röhren verstopfen u. s. w. (woher kommt dieser Unterschied?); das Destillat ist schwächer, die Leistungsfähigkeit im Verhältnis zur Abdampffläche größer, der Kohlenverbrauch geringer als bei der runden Form. — Ausgezeichnet bewährt habe sich die völlige Ersetzung der Bleikondensation durch ein Platinrohr von 6 cm Durchmesser, das auf 1,5 m Länge mit Wasser gekühlt ist; es wiegt mit dem Helme nicht mehr als der frühere weite Helm und das Abzugsrohr für Bleikühlung, vermeidet die Störungen und Reparaturen der letzteren und gestattet bleifreie Schwefelsäure von beliebiger Stärke aufzufangen. Man kann daher auch die Konzentration so weit, als man will, treiben, während bei Bleikondensatoren und noch mehr bei Platinschalen mit Bleihut die große Abnutzung des Bleies dies nicht gestattet.

Zur Erzeugung von höchst konzentrierter Schwefelsäure in kontinuierlichem Betriebe (was früher unmöglich war) wendet man am besten ein System von zwei Kesseln langer Form an, wobei das starke Destillat aus dem zweiten Kessel noch warm in den ersten zurückfließt, ohne mit Blei in Berührung gekommen zu sein; nur das erste schwache Destillat geht ab. Die Kessel sind in sehr einfacher Weise direkt über dem Rost aufgestellt, so daß die strahlende Wärme des Feuers gut verwertet wird.

Folgende Tabelle zeigte die Stärke des Destillates bei der Konzentration auf verschiedene Stärken (bei Speisung des Apparates mit Säure von 59 bis 60° B.):

Stärke der konzentrierten Säure	Stärke des Destillates
75 Proz. SO_3	10 bis 12° B.
76 " "	15 " 20° "
77 " "	30 " 35° "
77½ bis 78 " "	45 " 50° "

Bei Anwendung eines Systems von zwei Kesseln:

Konzentrierte Säure	Erstes Destillat	Zweites Destillat	Beide gemischt
75 Proz. SO_3	0 bis 2° B.	10° B.	6° B.
76 " "	2 " 5° "	15 bis 20° "	10 bis 12° "
78 " "	15 " 18° "	40 " 45° "	30 " 35° "
79 bis 80 " "	25 " 40° "	60 " 63° "	

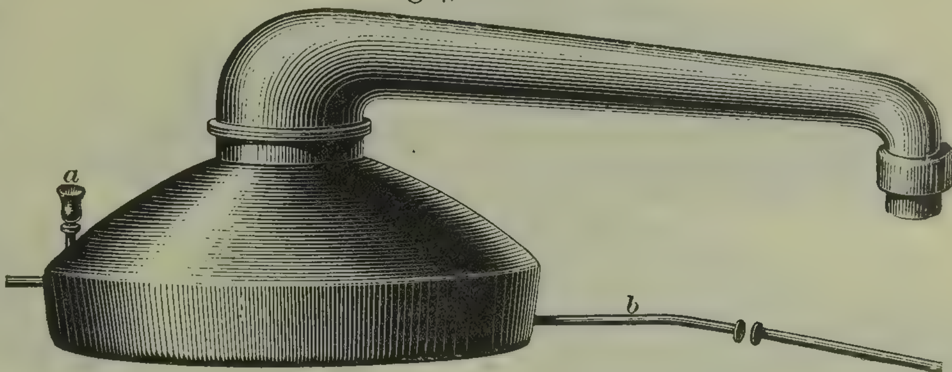
Das zweite Destillat fließt in den ersten Kessel zurück.

Leistung eines Systems bei verschiedener Stärke der konzentrierten Säure für 24 Stunden:

75	Proz. SO_3	. . . .	12 000 kg
76	„ „	. . . .	10 000 „
77 bis 78	„ „	. . . .	8 000 „
79 „ 80	„ „	. . . .	5 000 „

Die letzte, stärkste Säure kam früher fast gar nicht in den Handel; wie man sieht, kostet ihre Konzentration allerdings viel mehr als die schwächerer Säuren, aber für manche Zwecke (z. B. der Nitroglycerinfabrikation) wird sie sehr gesucht. Bei so starker Säure muß man durchaus die chemische Analyse zur Gehaltsbestimmung anwenden; das spezifische Gewicht nützt hier nichts, wie wir früher gesehen haben.

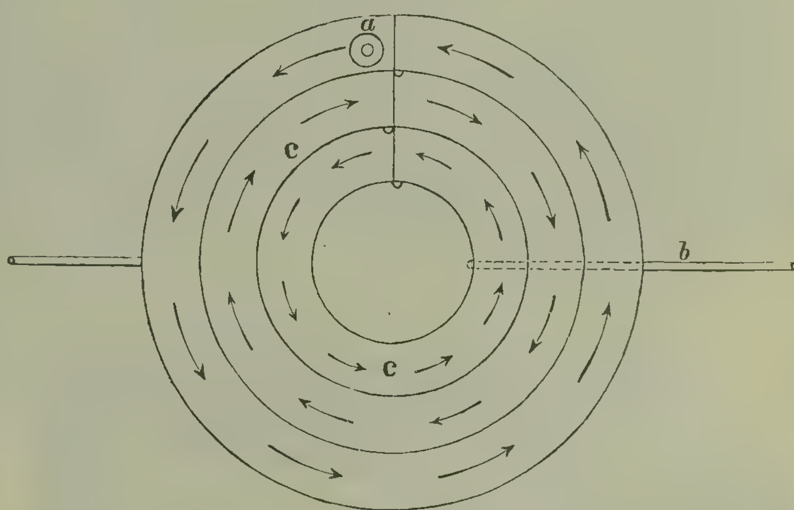
Fig. 381.



Die Kühlung der konzentrierten Säure erfolgt durch einen stehenden, cylinderförmigen Platinkühler, welcher in Wasser steht. Die Säure läuft oben ein und tritt unten aus. Das Wasser umspült den Kühler von unten nach oben.

Die Kosten eines Apparates nach Delplace lassen sich nach folgenden Notizen berechnen. Der Apparat selbst wird von Johnson Matthey u. Co. zu London nach dem Gewicht für den Preis von neuem Platin geliefert, welcher bekanntlich ziemlich stark wechselt. Das Gewicht beträgt für einen Kessel ungefähr 22 kg, Kühler für Säure und Kondensator 8 kg, zusammen also 30 kg, womit man bequem 5 Tons Schwefelsäure von 93 bis 94 Proz. Monohydrat täglich erhalten kann. Zwei Kessel mit allem Zubehör aus Platin wiegen etwa 50 kg und machen bequem 10 Tons Säure von obiger Konzentration. Die meiste Handelssäure enthält nur 92 Proz.; von dieser würde ein Kessel gut 6 Tons, zwei Kessel 12 Tons in 24 Stunden liefern.

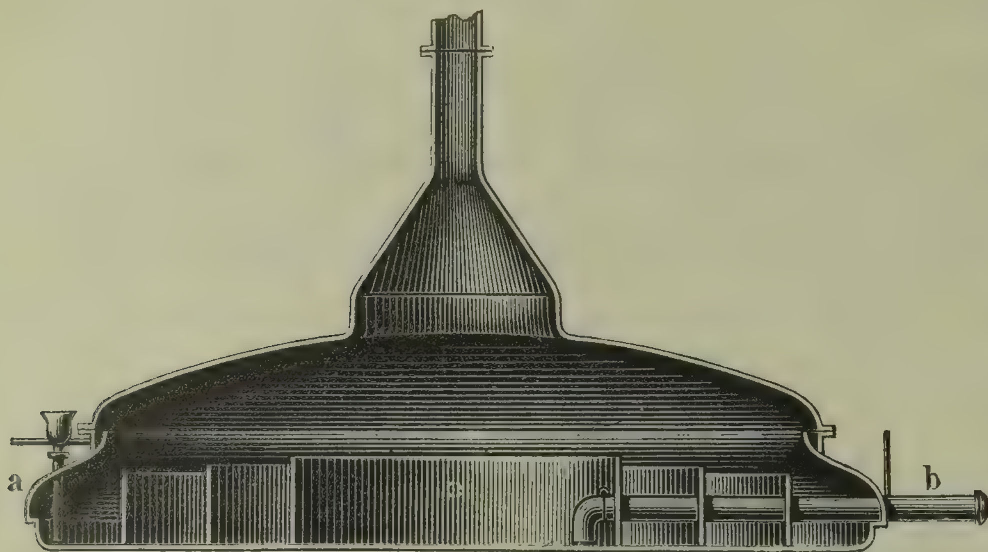
Fig. 382.



In einem Patent von 1882 (Deutsch. Pat. Nr. 23 159) schlägt Delplace gewisse Verbesserungen vor. Er beschreibt hier eine lange, flache Platinblase mit gewelltem Deckel, auf dessen vier Erhöhungen ebenso viele Helme sitzen. Von dem dem Säureeinfluß am nächsten sitzenden Helm destilliert nur Wasser; die anderen geben Wasser mit mehr und mehr Säure, der letzte ziemlich starke Säure. Auf diesem Wege kann man mit einem Kessel 98 prozentige Säure

erhalten. Den Boden macht man am besten in gewellter Form (vergl. Fig. 375). Es ist mir nicht bekannt, ob dieses System je praktisch ausgeführt worden ist.

Fig. 383.



Diejenige Form von Platinblasen, welche von der Pariser Fabrik (jetzige Firma: F. Desmoutis, Lemaire u. Co.) früher, ehe die flache Form eingeführt war, gebaut wurde, findet sich in der 1. Aufl. dieses Werkes 1, S. 498 und 499 beschrieben.

Fig. 384.

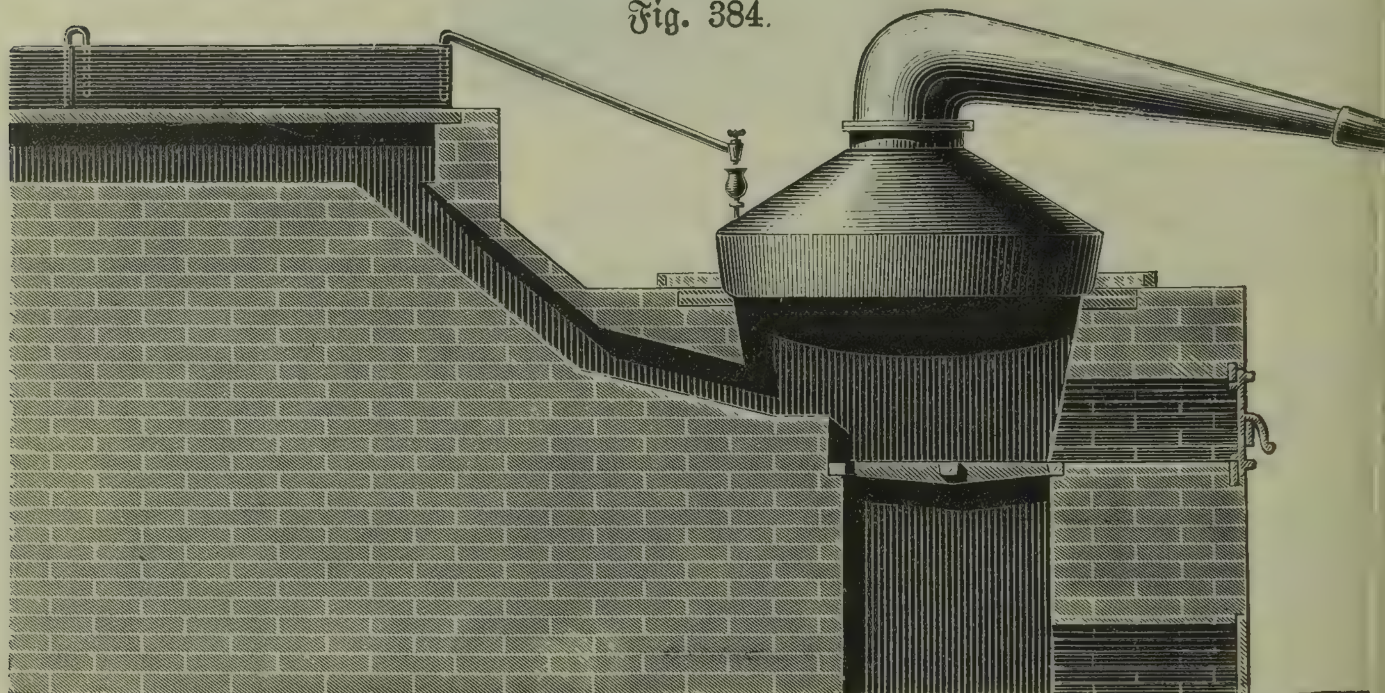
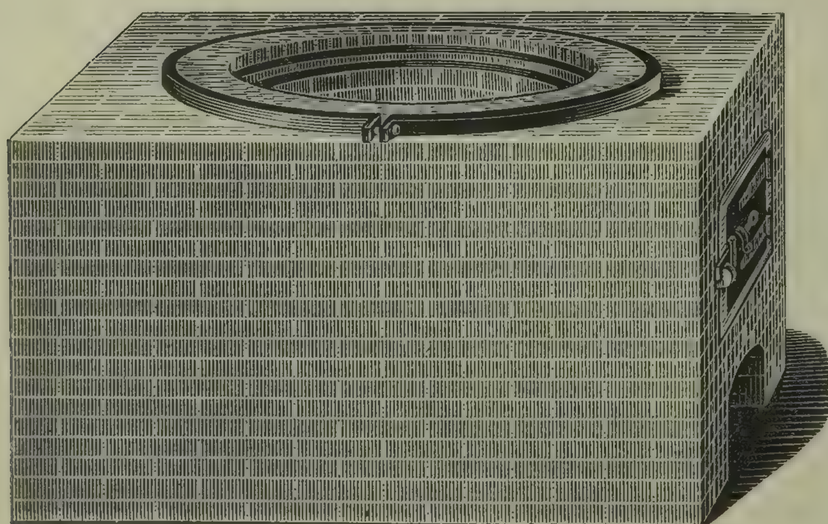


Fig. 385.



1876 ist diese Form durch die in Fig. 381 (a. v. S.) gezeigte flache Blase ersetzt worden, und diese wird häufig in der Art gemacht, daß der Boden konzentrische Scheidewände enthält, welche die Säure in der Pfeilrichtung auf einem langen Wege hindurch und schließlich durch das Rohr *b* auszufließen zwingen, wie es Fig. 382 (a. v. S.) und 383 zeigen. Allerdings wendet man gegen diese Scheidewände ein, daß sie wegen der fehlenden Luftkühlung stark angegriffen werden und daher leicht lecken,

und sind deshalb manche Fabriken von diesem sehr rationellen Systeme wieder abgegangen und zu einfachen Böden zurückgekehrt (vergl. jedoch unten die großen Vorteile der Scheidewände). Die letzte Figur zeigt eine Änderung, wobei ein abnehmbarer, hydraulisch abgeschlossener Deckel vorhanden ist. Fig. 384 und 385 zeigen die äußerst einfache Einmauerung dieser Pfannen, welche auf einem Gußeisenringe aufruhen.

Fig. 386 und 387 zeigen eine längliche Blase, wie sie neuerdings von manchen französischen Fabrikanten bevorzugt wird, ebenfalls mit Scheidewänden.

Fig. 386.

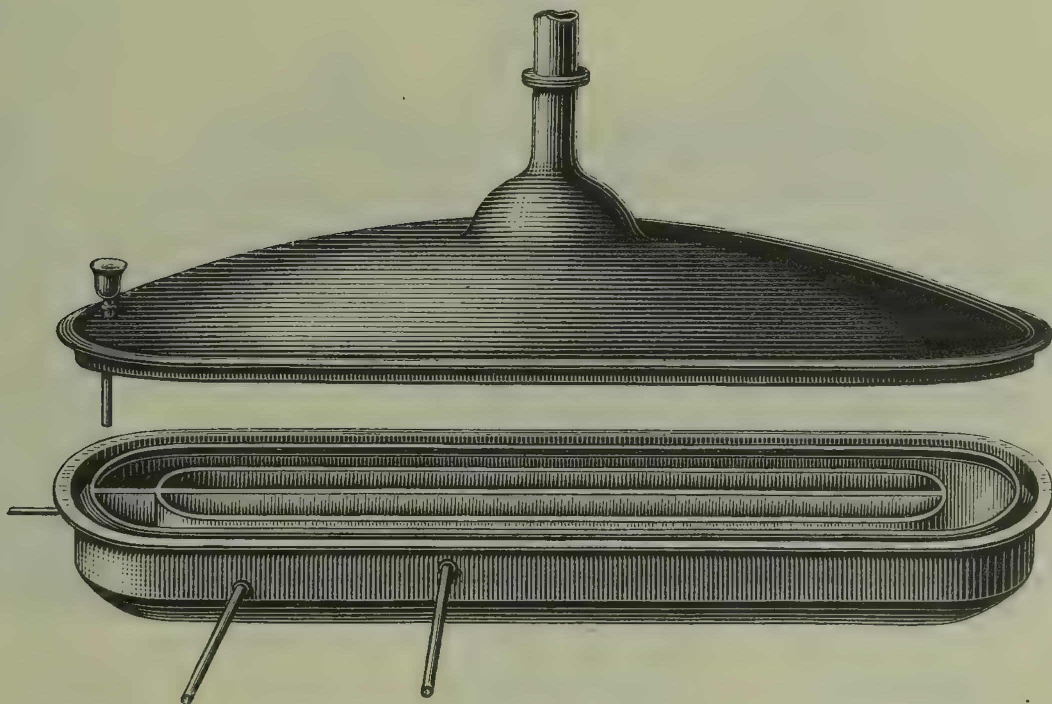


Fig. 387.

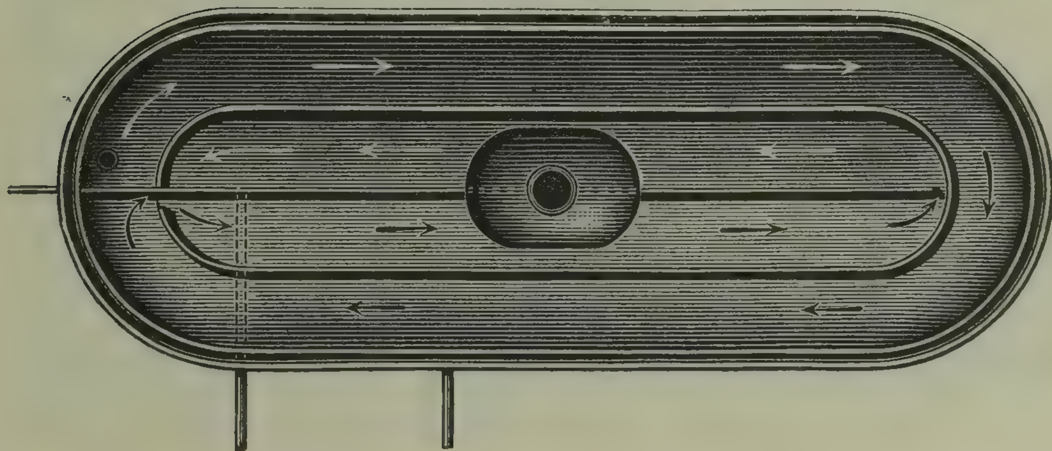


Fig. 388 und 389 (a. S. 766) zeigen die Konstruktion von zwei Blasen, nämlich einer kreisrunden und einer länglichen, wie sie für die Darstellung von höchst konzentrierter Säure bewährt sein soll.

Fig. 390 und 391 (a. S. 767) zeigen die Kombination von zwei länglichen Blasen, wovon die eine, *A*, Scheidewände, wie in Fig. 386 und 387, aber in der Mitte eine Vertiefung hat, während *B* nur drei Querscheidewände hat, welche die Blase der Länge nach in drei Stücke teilen, durch welche die Säure allmählich durchlaufen muß. *C* ist der Platinakühler, dessen (in der Zeichnung nicht sichtbarer) Querschnitt sternförmig ist.

Folgende, mir von Herrn Lemaire übermittelte Angaben erklären die mit

jeder einzelnen Form verbundenen Vorteile. Fig. 381 zeigt die im Jahre 1890 gebaute Form von Blasen, aus einem einzigen Stücke, für Werke mittlerer Größe, welche Säure von $65^1/_2{}^0$ B. (83^0 D.) darstellen. Eine solche Blase von 0,90 m im Durchmesser wiegt 22 kg, der Kühler 3 kg, und gibt 5 Tons konzentrierte Säure in 24 Stunden. Die darauf folgenden Fig. 382 bis 387 zeigen den besonderen Typ des Pariser Hauses, nämlich die konzentrischen Scheidewände, welche man dort für das geeignetste System zur Darstellung großer Mengen Säure von 93 bis 94 Proz. H_2SO_4 hält. Eine solche Blase

Fig. 388.

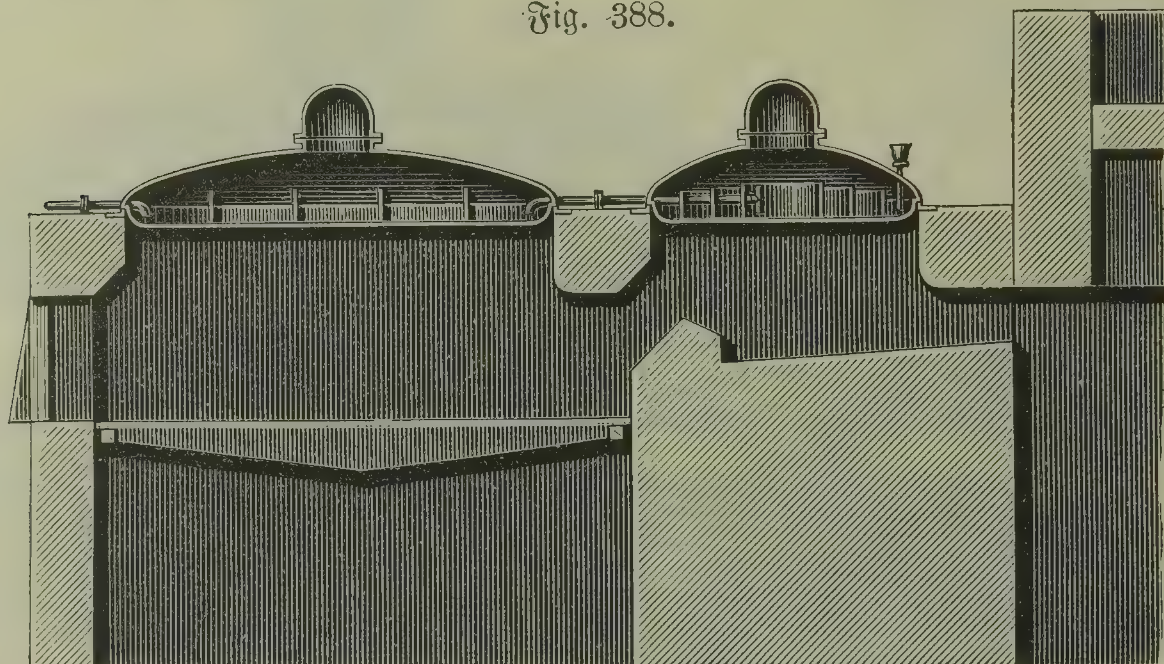
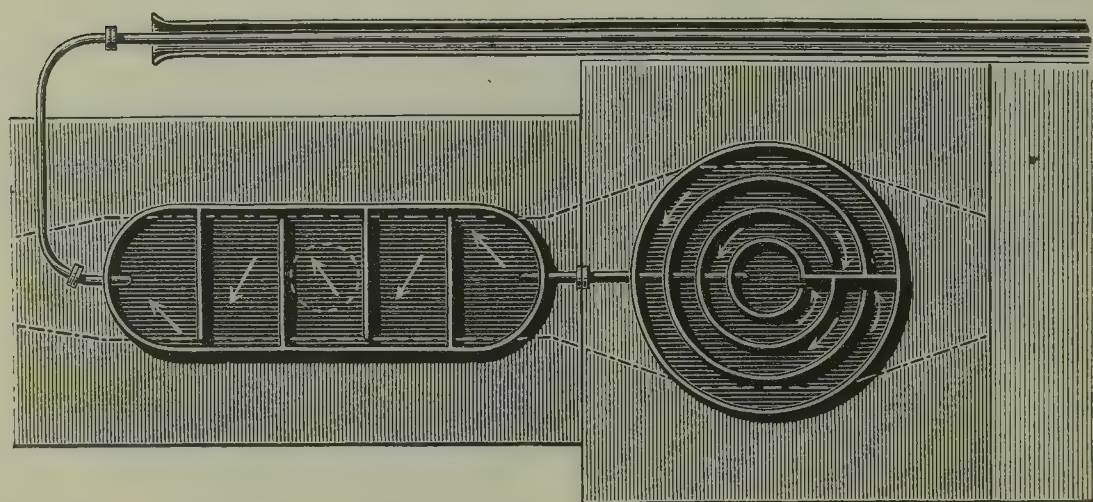


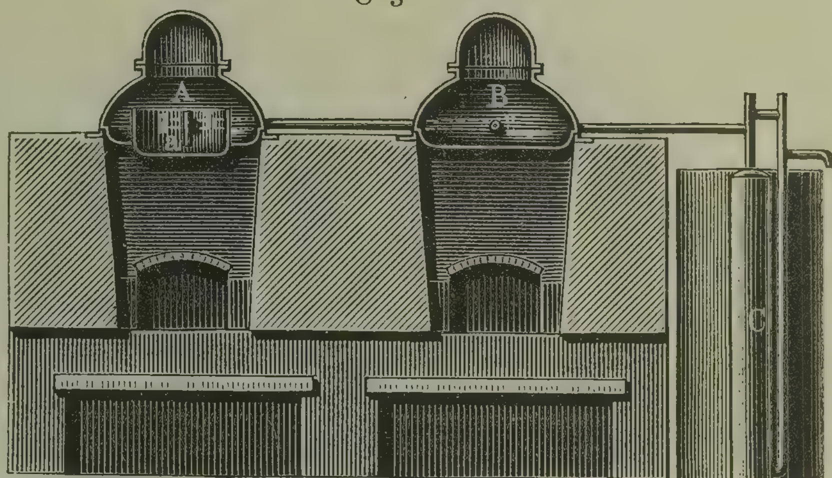
Fig. 389.



wiegt 40 bis 42 kg im ganzen, mit Einschluß des Kühlers, und liefert etwa 10 Tons konzentrierte Säure, mit einem Kohlenverbrauche von nicht über 14 Proz. Früher zogen die meisten Käufer die Kreisform vor; jetzt wählen manche die längliche Form, als eine für den Kohlenverbrauch günstigere. Allen gemeinsam sind die Scheidewände, welche die Säure zwingen, in einem langen Strome durch die Blase zu fließen, ohne daß die starke Säure mit der dünnen sich mischen kann. Dieses System ist seit 15 Jahren mit großem Erfolge in Anwendung. Wo zwei Blasen in Verbindung miteinander gehen sollen, muß man zwischen dem Falle unterscheiden, wo nur Säure von $65^1/_2{}^0$ B., und dem, wo Säure von 97 bis 98 Proz. (= 1,84 spez. Gew.) verlangt wird. Im

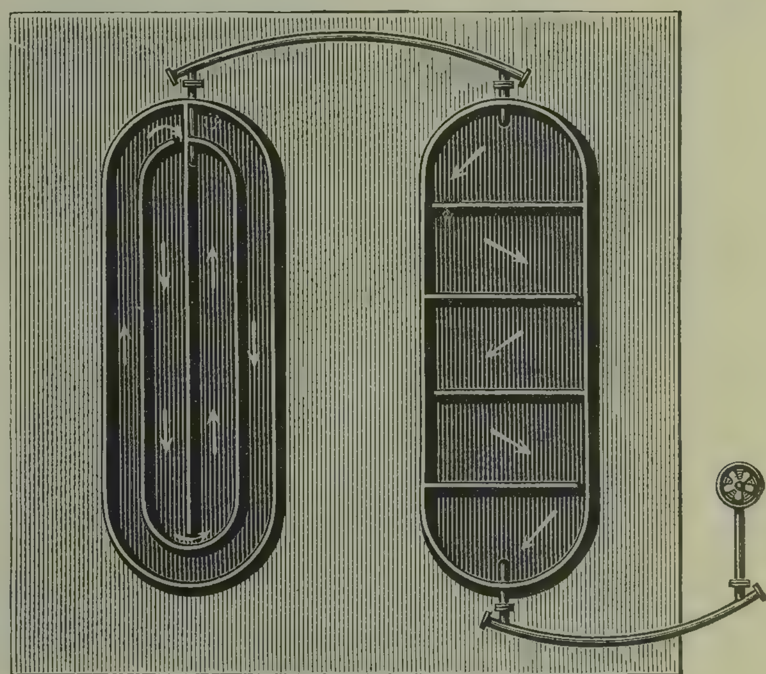
ersten Falle setzt man am besten beide Blasen auf ein Feuer; dabei liefern sie etwas weniger als bei getrennter Feuerung, aber dies wird aufgewogen durch Ersparnis an Brennstoff (etwa 20 Proz.), sowie an Arbeit und Reparaturen (etwa 25 Proz.). Zwar reichen dann die Feuergase nicht aus, um die Kammersäure in den bleiernen Vorpfannen über $59^1/_2{}^0$ B. hinaus zu verstärken, aber dies ist ein Vorteil, da die Säure dabei weniger Blei aufnimmt und immer unbedingt gleich stark herauskommt. Es gibt weniger Destillatsäure; die zweite Blase gibt ein Destillat von 20 bis 25^0 B., während dasjenige von der ersten Blase fast reines Wasser ist und fortgeworfen wird. Diese Kombination ist in Fig. 388 und 389 gezeigt; die beiden Blasen, mit einem Liebigschen Kühler, wiegen 50 bis 51 kg und liefern 10 Tons in 24 Stunden.

Fig. 390.



Zur Konzentration bis auf 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 muß man zwei Blasen miteinander verbinden, welche jede durch ein besonderes Feuer geheizt werden (Fig. 390 und 391). Gleichviel, ob die Blasen kreisrund oder länglich sind, so hat die erste (vorbereitende) derselben immer konzentrische Scheidewände, während die zweite (beendigende) die einfachen Querwände hat, welche nicht weiter als 1 cm vom Boden herabgehen und den letzteren ganz frei lassen. Dies geschieht, weil hierbei große Absätze von wasserfreiem Ferrisulfat entstehen, welche man fortwährend entfernen muß, ehe sie sich am Boden als Krusten absetzen. Bei konzentrischen Scheidewänden läßt sich dies nicht ausführen; wohl aber sind solche in der ersten Blase, wo keine Absätze entstehen, durchaus am Platze. Beide Blasen zusammen mit allem Zubehör, aber ohne Kühler, wiegen 60 kg; der als sternförmige Platinflasche geformte Kühler 4 bis 4,5 kg; das Ganze liefert und kühlt 10 Tons Säure von 97 Proz.

Fig. 391.

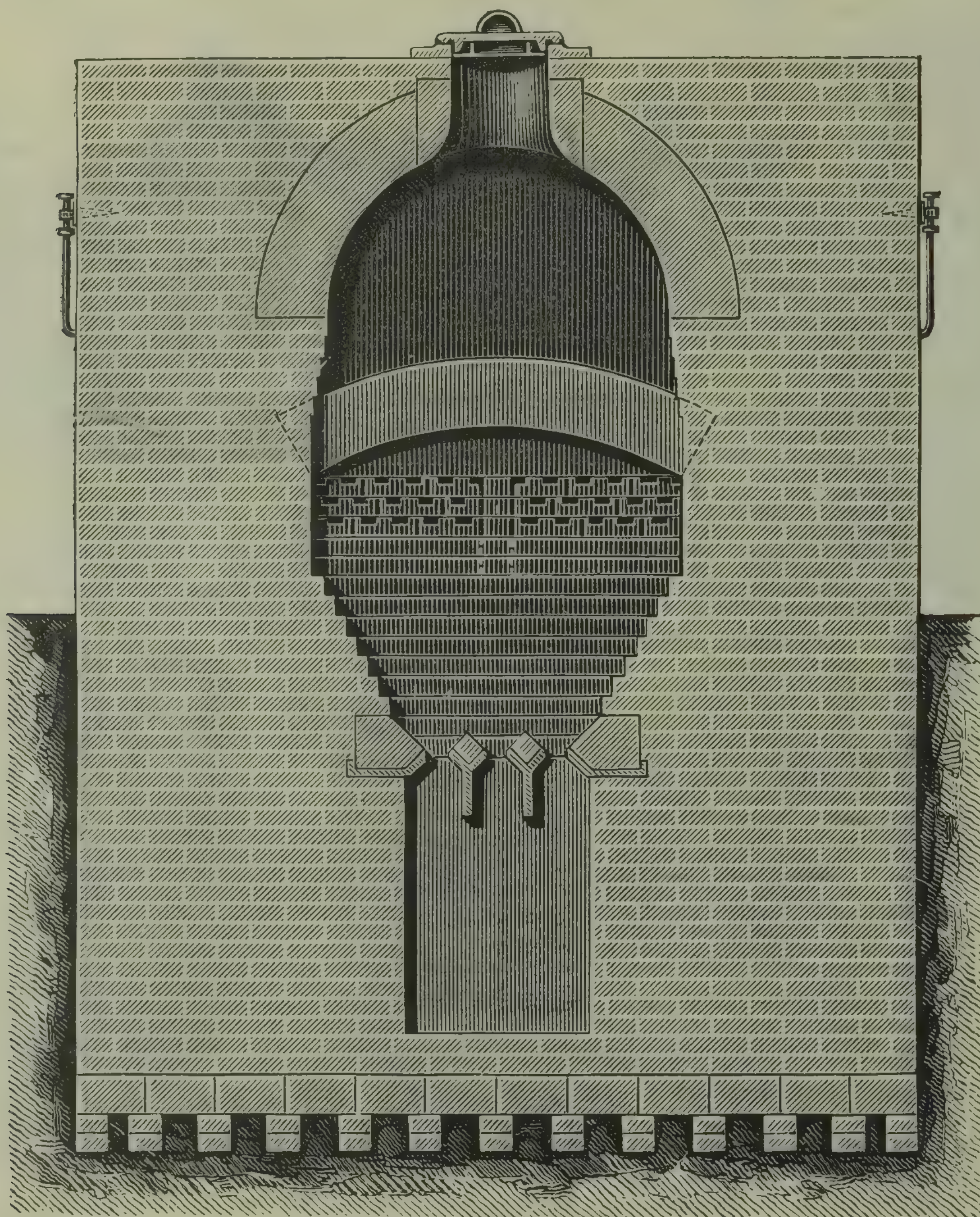


Die erste Blase in Fig. 390 zeigt die „abgestufte“ Form (modèle à gradin). Die Vertiefung des Mittelteiles um 2 cm erhöht den Heizeffekt und wirkt als wesentliche Versteifung des Bodens.

Die großen Vorteile, die durch die Scheidewände erzielt werden, welche

die Säure zu einem längeren Aufenthalte in der Blase zwingen werden, sind mit unwiderleglicher Deutlichkeit durch folgende von Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, p. 321) mitgeteilte Ergebnisse eines Desmoutis-apparates nachgewiesen, der zuerst ohne, dann mit Scheidewänden arbeitete, und bei dem infolge der Anbringung von Scheidewänden die Säure eine längere Zeit (im Verhältnis von 48 : 62) in der Blase zubringen mußte (siehe Tabelle a. S. 769). Man erspart also etwa 30 Proz. an Kohlen und erhöht die

Fig. 393.



Produktion an konzentrierter Säure um 20 Proz., muß dies aber zum Teil durch erhöhten Platingebrauch bezahlen, da das Platin im Verhältnis zu seiner Oberfläche (und an den nicht von außen gekühlten Innenscheidewänden jedenfalls viel stärker, vergl. S. 764) angegriffen wird.

Die Feuerungseinrichtung für die Platinblasen ist mit aller Sorgfalt zu konstruieren, nicht nur insofern es sich um Ersparnis an Brennmaterial handelt, sondern noch mehr in dem Falle, wo es sich um die Fabrikation einer Säure von ganz regelmäßiger und hoher Stärke handelt. Gewöhnliche Rostfeuerungen genügen, wenn die Säure nicht über 95 Proz. H_2SO_4 zu kommen

Fig. 392.

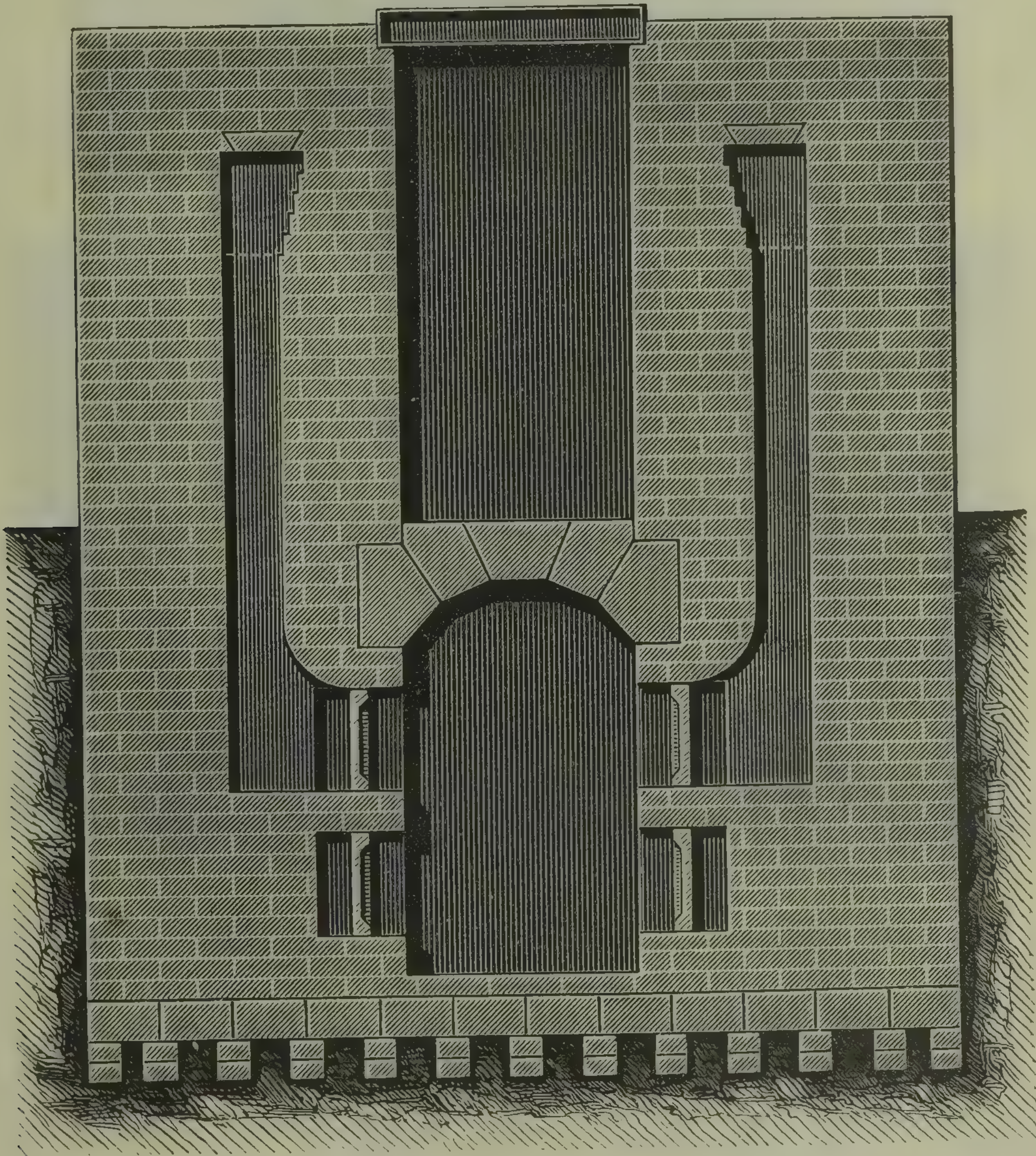
$\frac{1}{40}$

Fig. 394.

	Ohne Scheide-wände	Mit Scheide-wänden
Erzeugung in 24 Stunden	5136	6632 kg
Konzentration der Säure	92,5	92,5 Proz.
Mittlere Grädigkeit des Destillats	36	11° B.
Gewicht der Destillatsäure	2160	2160 kg
Gewicht des entsprechenden Monohydrats	816	216 „
Prozent von Destillatsäure	15,8	3,2 Proz.
Kohlenverbrauch	1100	1100 kg
Verbrauch an Kohlen für konz. Säure	21,4	16,5 Proz.
Verdampftes Wasser	1344	1944 kg

braucht, und man kann dann die Abhitze noch zur Konzentration der Kammersäure in Bleipfannen auf den für die Speisung der Platinblase nötigen Stärke-

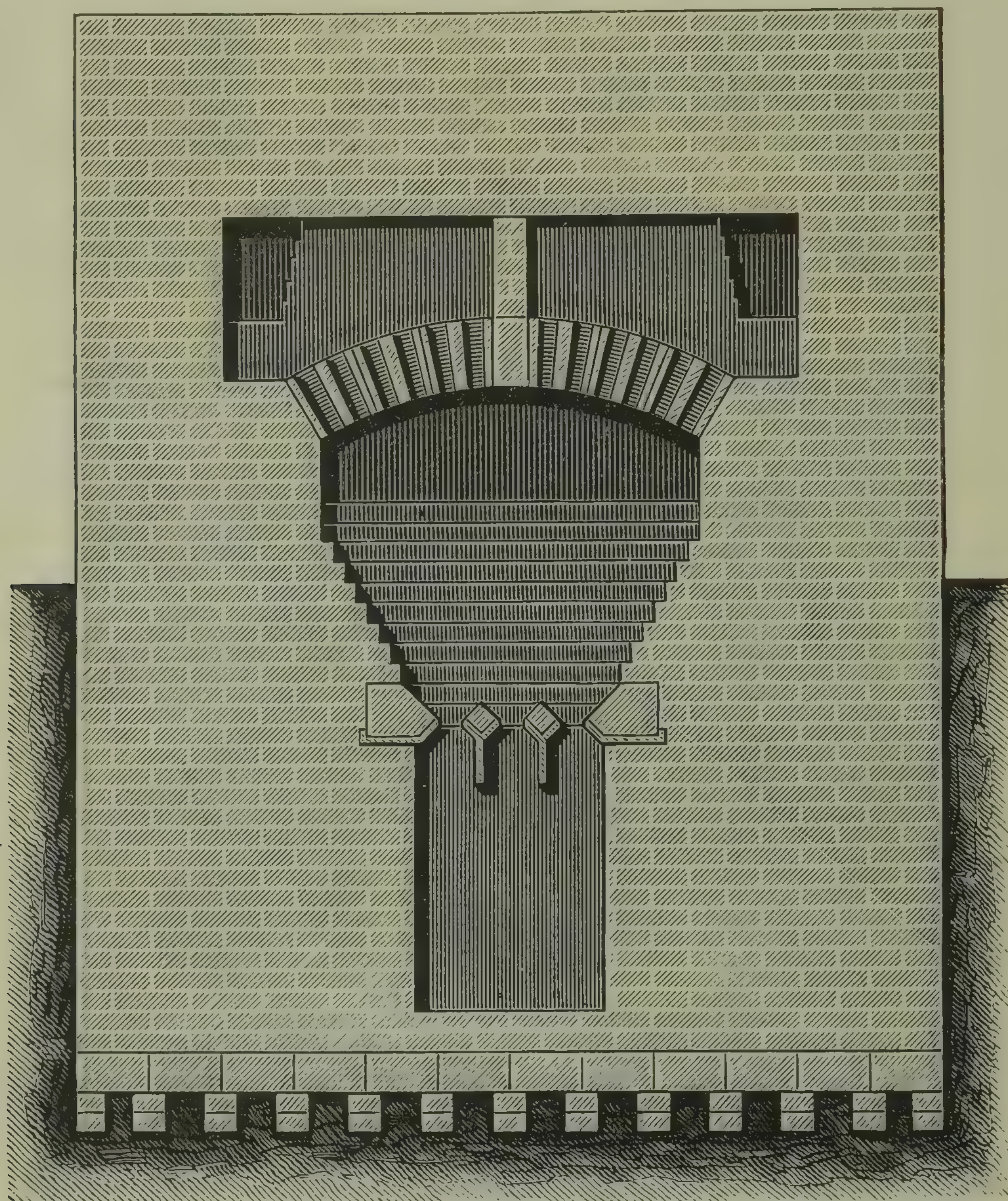
Fig. 395.



grad benutzen, was man freilich auch sonst kostenlos durch die Hitze der Röstgase tun kann. Wo aber Säure von 96 Proz. regelmäßig erfordert wird, ist es schon weit besser, eine Einrichtung anzuwenden, welche vollkommene Regulierung

der Hitze ermöglicht; und dies ist ganz unvermeidlich, wenn man Säure von 97 bis 98 Proz. in regelmäßiger, fortdauernder Arbeit erhalten will. Man kann den Grund hiervon leicht einsehen; bei der dünnen Säureschicht, wie sie jetzt allgemein angewendet wird, muß jedes Herabgehen der Feuerhitze sofort die Konzentration beeinflussen. Unter der Annahme, daß die Speisungssäure immer von gleichförmiger Stärke ist, was ja für kontinuierliche Arbeit ohnehin Bedingung ist, muß notwendigerweise die Stärke der abfließenden Säure sich nach dem angewendeten Hitzegrade richten, und muß daher die Hitze so gleich-

Fig. 396.

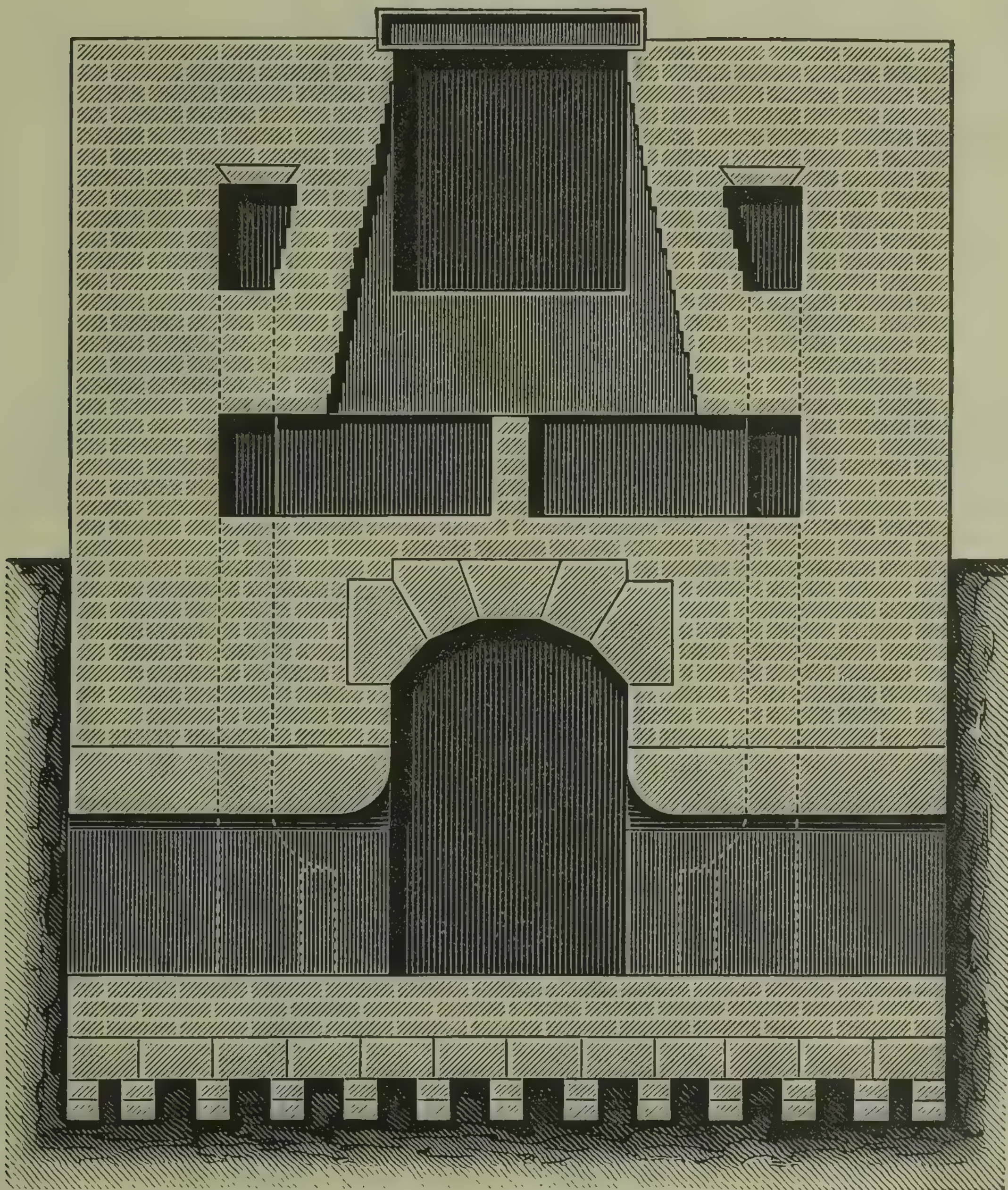


förmig wie möglich sein. Gewöhnliche Rostfeuerungen erfüllen diese Bedingung nicht; dagegen könnte dies bei wirklich brauchbaren mechanischen Feuerungen der Fall sein. Ob solche wirklich für Platinblasen schon angewendet worden sind, weiß ich nicht. Ein anderes Mittel zur Erreichung desselben Zieles wird durch gute Gasgeneratoren gegeben. In der Tat sind in einer ganzen Reihe von Fabriken die Platinblasen mit den Generatoren von Direktor G. Liegel in Stralsund versehen worden, welche sich für den vorliegenden Zweck vorzüglich zu eignen scheinen. Das Resultat vieljähriger Erfahrungen ist dies, daß man auf keinem anderen Wege mit solcher Sicherheit höchst konzentrierte Säure in

ganz regelmäßiger Arbeit erhält. Fig. 392 bis 397 zeigen die Anwendung des Ziegelgenerators auf Schwefelsäureplatinblasen; aber selbstverständlich muß für jeden Spezialfall die Konstruktion entsprechend abgeändert werden.

Man wird dabei bemerken, daß die Flamme zuerst die schwächste Pfanne bestreicht, was selbst bei Kombination mehrerer Platinkessel rätlich ist, weil die Temperatur hier noch nicht so hoch und die Säure noch nicht so konzentriert ist, daß das Metall selbst unter der Einwirkung der Stichflamme viel leiden könnte, während bei direkter Einwirkung der Stichflamme auf die mit konzentriertester

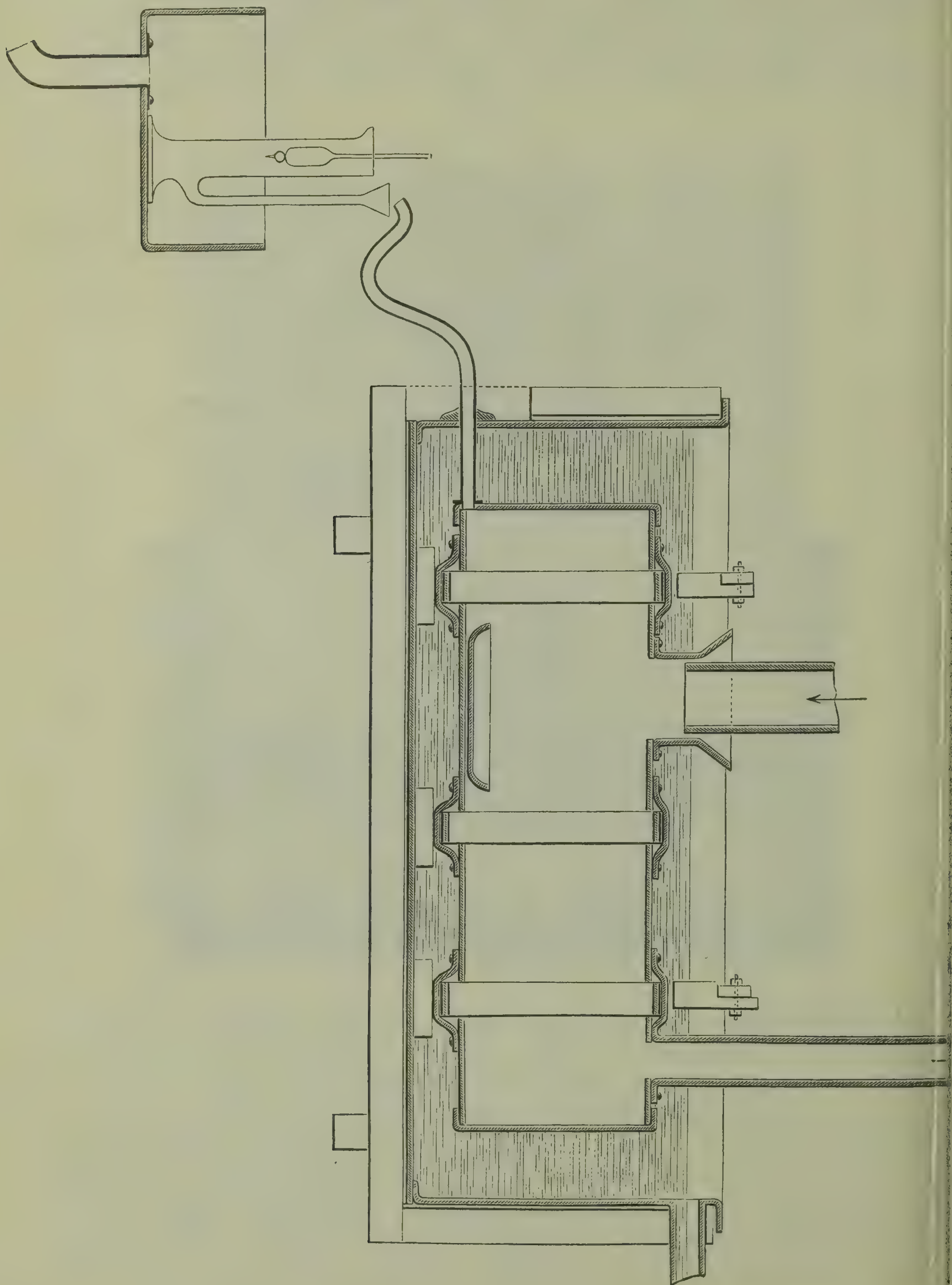
Fig. 397.



und heißester Säure gefüllte starke Pfanne oder Kessel der Angriff auf das Platin sehr stark ist (vergl. S. 759); auch tritt bei zu hohen Hitzegraden eine Dissoziation von H_2SO_4 in H_2O und SO_3 ein, und kann man also durch Übertreibung der Hitze die Konzentration geradezu schädigen (vergl. weiter unten bei Gußeisen). Auch in Stolberg hat man gefunden, daß man bei Darstellung von 97 proz. Säure das Feuer nicht unter die stärkste Schale legen darf und diese vielmehr durch Abhitze heizen muß, weil sonst geringe Leistung, übermäßige Destillatbildung, hoher Kohlenverbrauch und starker Verschleiß des Apparates eintrat.

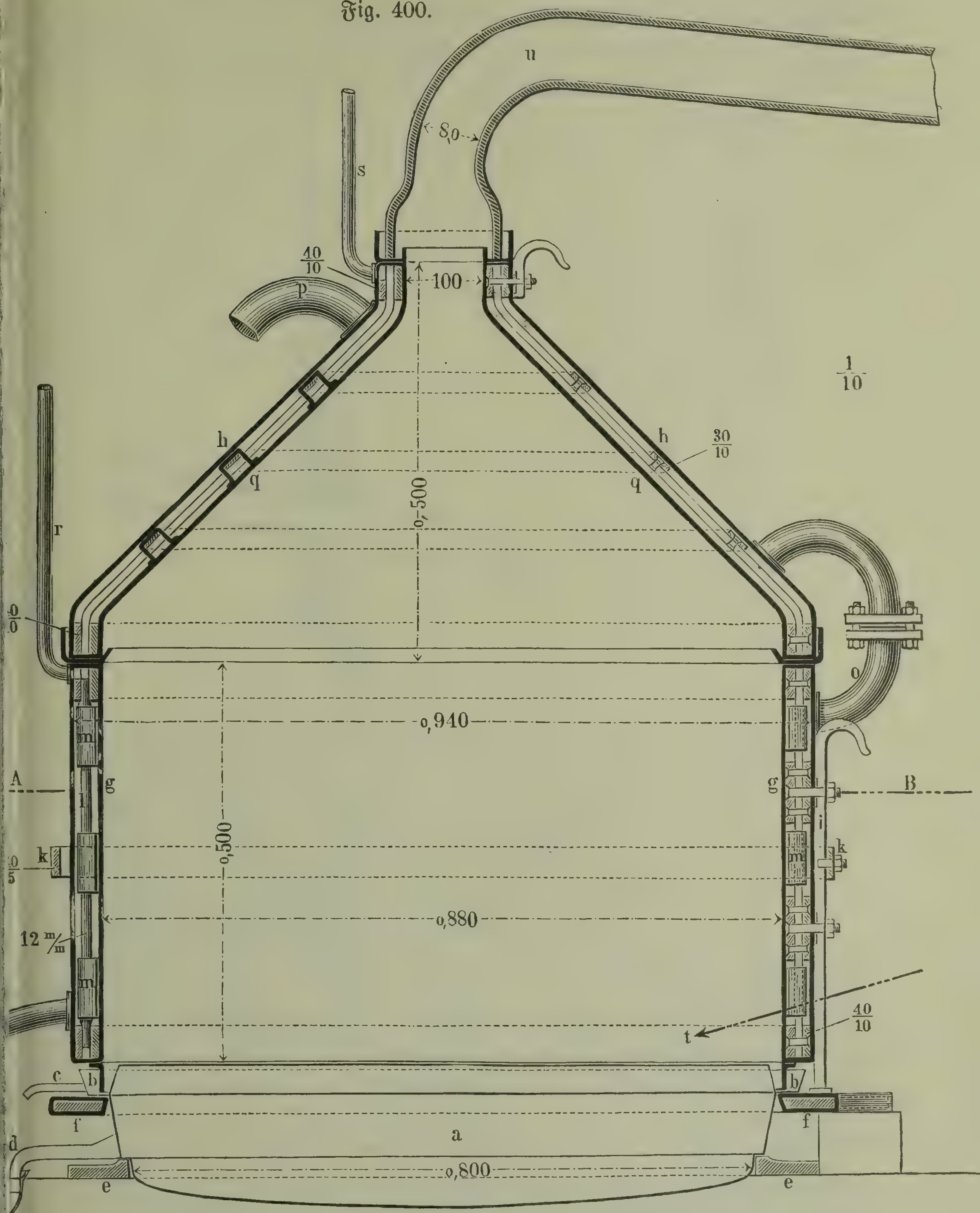
Konzentration in Platinschalen mit Bleihut (Faure und Keßlers System).

Die ersten nach dem Prinzipe gebauten Blasen, eine Platinschale für den Boden, als den allein mit heißer konzentrierter Säure in Berührung kommenden



Teil, mit einem mit Wasser gekühlten Bleihute zu kombinieren, wurden von Harrison Blair u. Co. in Bolton und A. Smith in Dublin schon vor

Fig. 400.



1860 angewendet, aber wieder aufgegeben. Im Jahre 1863 schlug Keßler seine erste Blase vor, welche zu Griesheim aufgestellt wurde (Dingl. polyt.

Journ. **176**, 34 und 164; **221**, 85). Auch diese Konstruktion hatte keinen Erfolg und wurde zehn Jahre später von der Firma Faure u. Keßler zu Clermont-Ferrand durch eine neue Konstruktion ersetzt, welche ebenfalls nach Maßgabe weiterer Erfahrungen viele Veränderungen erlitten hat. Die früheren, jetzt nicht mehr gebauten Formen des Apparates sind in der 1. Aufl. dieses Werkes, S. 503 bis 513 mit vielen Abbildungen beschrieben worden. Wir

Fig. 401.

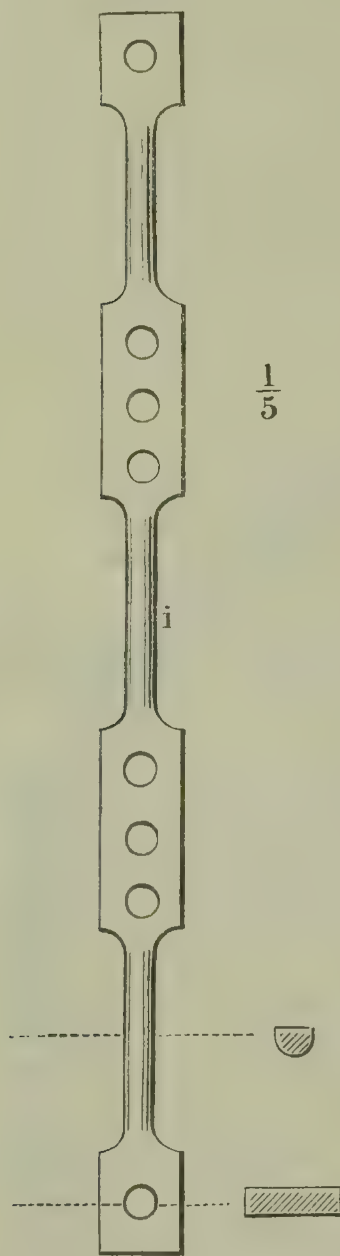
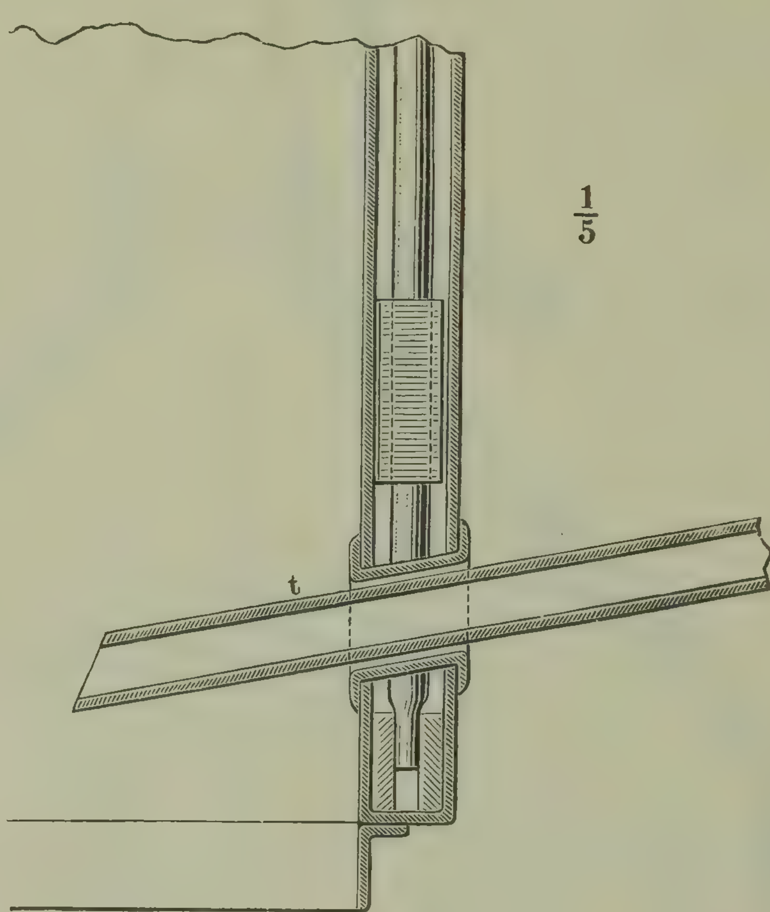


Fig. 402.

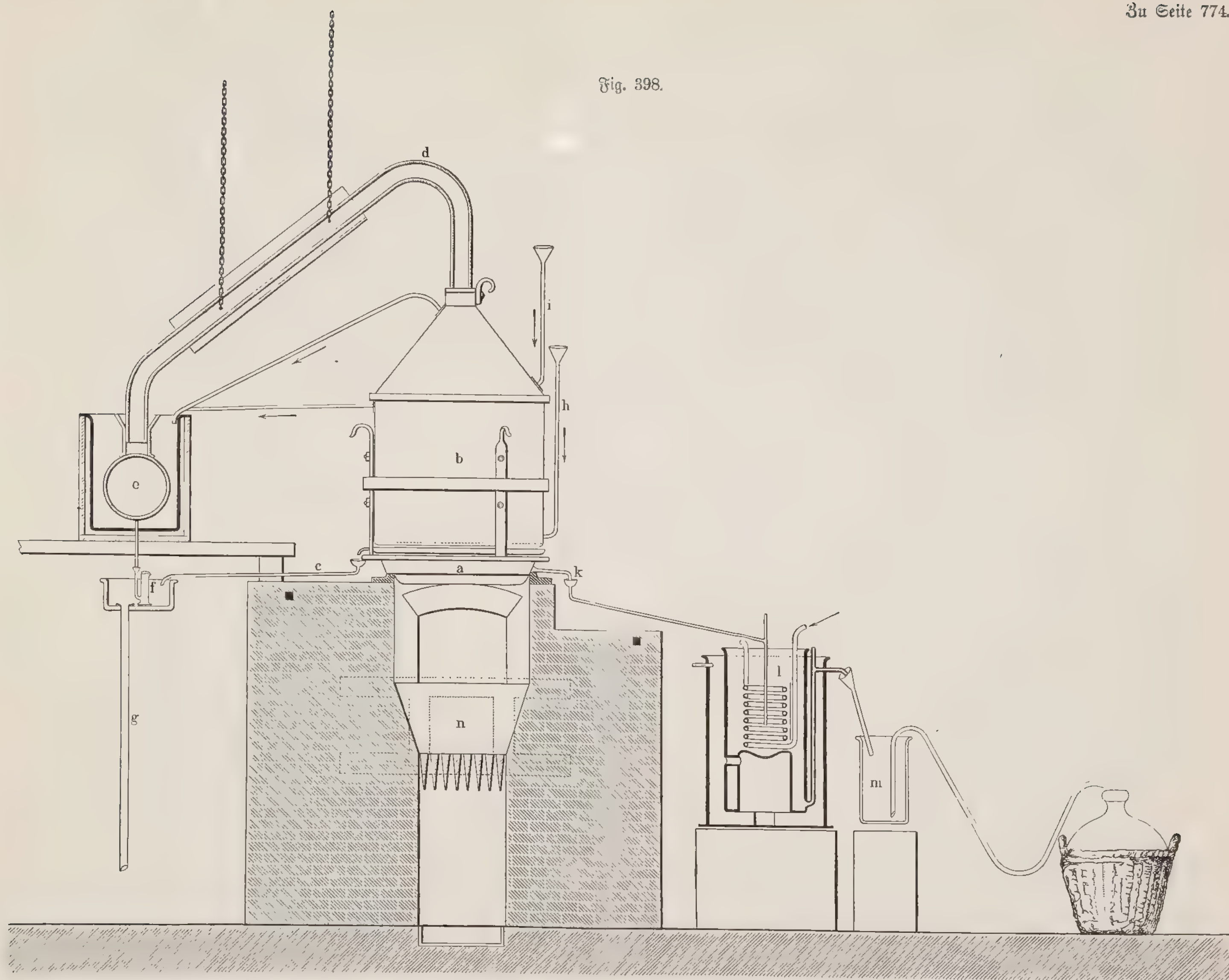


werden hier nur die gegenwärtige Form des Apparates mit Hilfe der mir von den Herren F. Desmoutis, Lemaire u. Co. in Paris freundlichst gegebenen Zeichnungen beschreiben.

Fig. 398 gibt eine allgemeine Skizze des Apparates im Maßstabe von $^1/_{25}$. *a* ist die Platinschale mit der später genau zu beschreibenden Bleiglocke *b*. Die sich an den Seitenwänden und der Decke der Glocke verdichtende schwache Säure läuft durch das Rohr *c* ab. Die nicht verdichteten Dämpfe gehen durch das Rohr *d* ab, welches sich herabbiegt und in den Kondensator *e* eintaucht. Die hier gebildete Säure passiert das Aräometer *f* und läuft durch *g* ab, zugleich mit der aus *c* kommenden. Das Kühlwasser für die Glocke tritt bei *h* ein, dasjenige für den Deckel bei *i*. Die starke Säure läuft bei *k* in den Kühler *l*, welcher unten beschrieben werden wird, und von hier durch *m* in Transportballons u. s. w.

Die Flamme aus der Feuerung *n* streicht entweder unter eine zweite oder selbst eine dritte Platinschale, die so viel höher als die dritte Schale gestellt sind, daß die Säure von einer in die andere laufen kann, oder aber sie geht direkt unter eine Reihe von Bleipfannen, in denen Kammersäure von 50 auf 60°

Fig. 398.

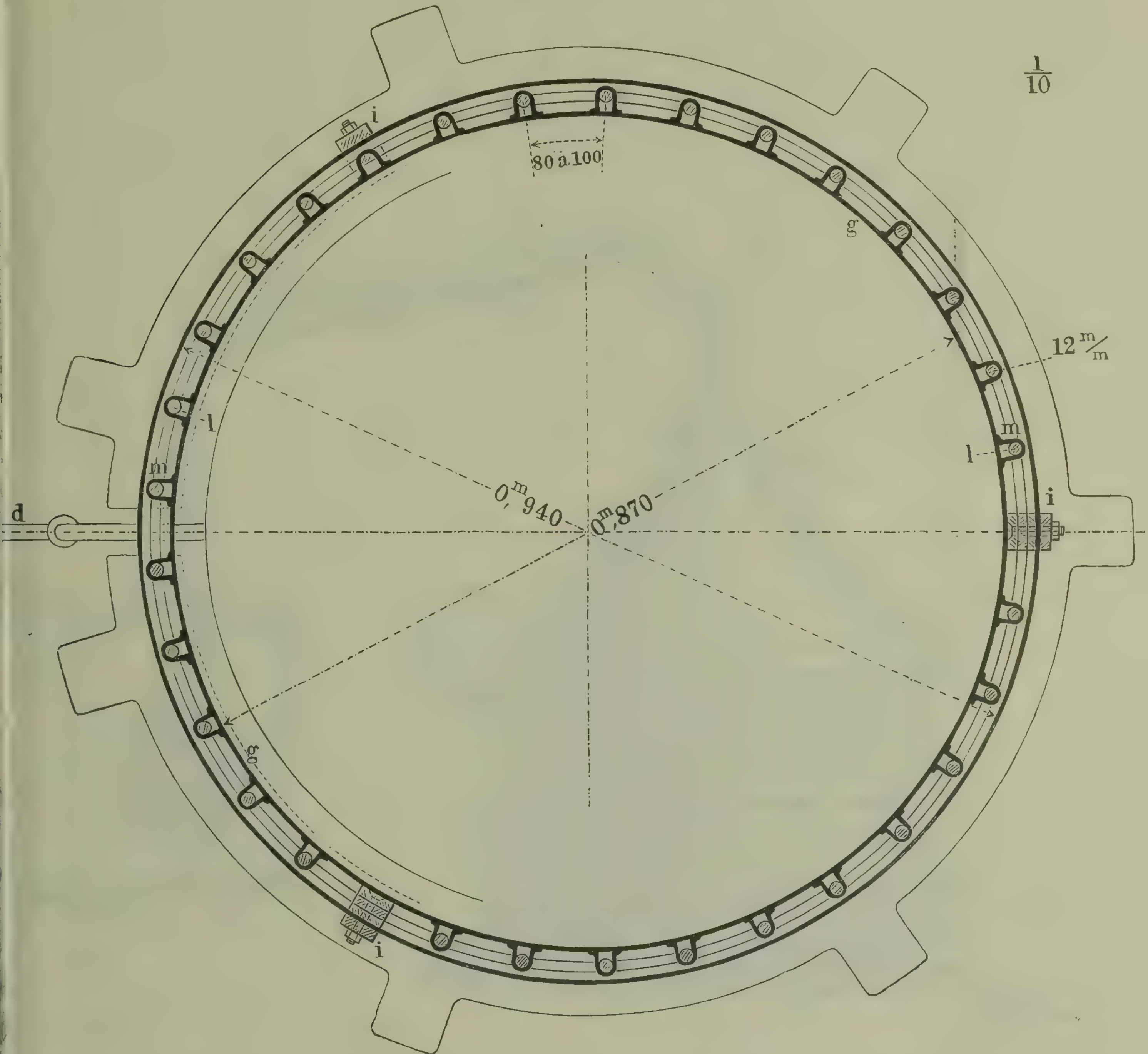


konzentriert wird, um mit dieser Stärke zur Speisung der Platinschalen verwendet zu werden.

Fig. 399 (a. S. 772) gibt Einzelheiten des Kondensationsapparates für die schwache Säure, welche auch ohne Erläuterung verständlich sind.

Fig 400 (a. S. 773) gibt eine Detailzeichnung der Schale und Glocke im Maßstabe von $^1/_{10}$. *a* ist die Platinschale, deren Größe der beabsichtigten Leistung entsprechen muß. Um die Arbeit längere Zeit auszuhalten, darf sie

Fig. 403.



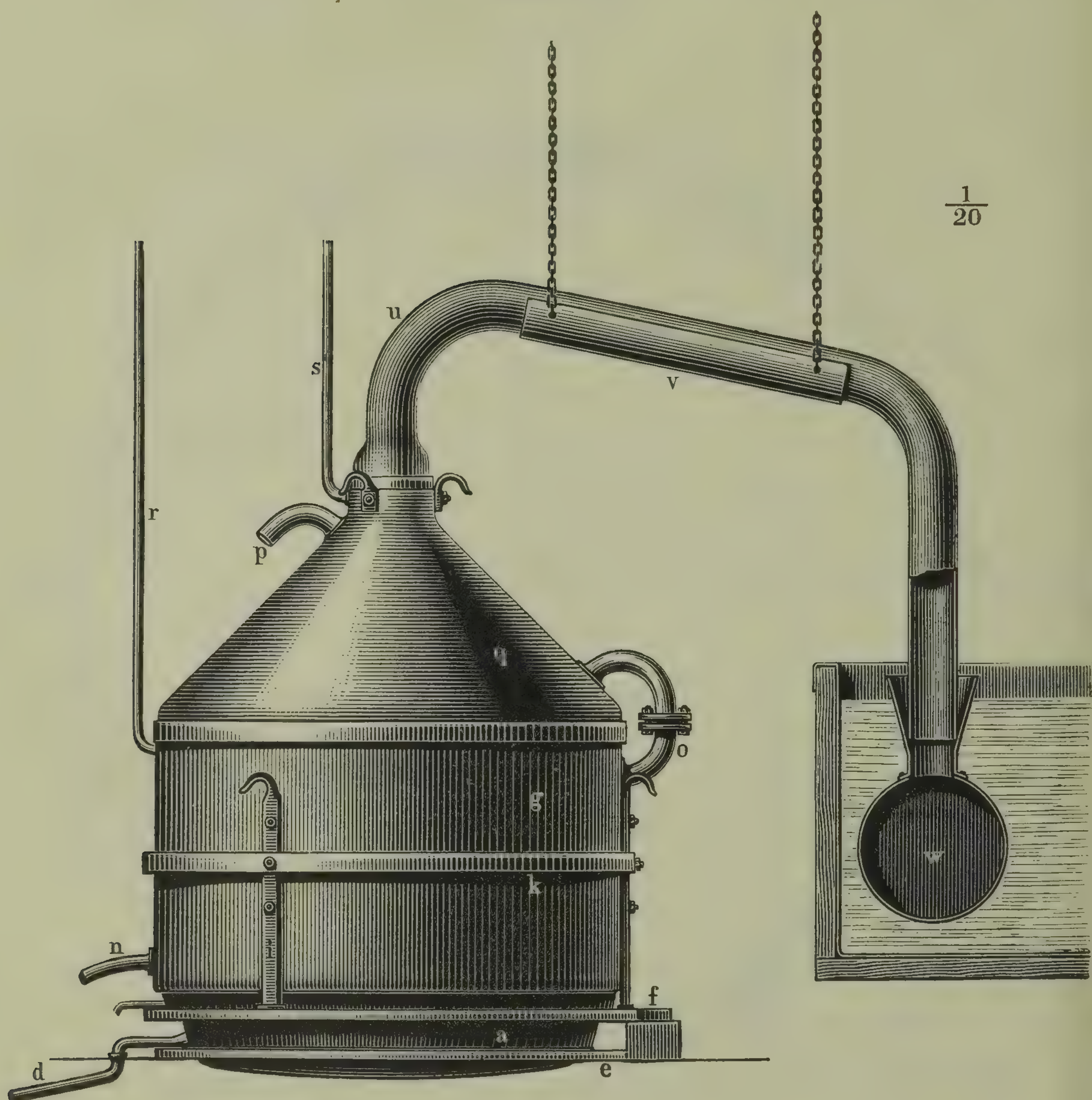
nicht zu dünn sein; man muß auf in je 24 Stunden zu produzierende 1000 kg 94 prozentige Säure 2,9 bis 3 kg Platin rechnen. So wiegt z. B. eine Schale, welche in 24 Stunden 5 Tons starke Säure zu liefern im stande ist, 14,5 bis 15 kg, und hat einen Durchmesser von 0,88 m; für ein Ausbringen von 7 Tons Säure wiegt sie 20 bis 20,5 kg und ist 1,06 m im Durchmesser; für 1500 kg Säure 6,5 kg Platingewicht und 0,60 m Durchmesser.

Wir bemerken, daß der Rand der Schale so geformt ist, daß er einen Wasserververschluß *bb* bildet, mit Auslaßrohr *c* für die an den Wänden der

Bleiglocke *gg* sich verdichtende dünne Säure; dieser Rand wird durch den Eisenring *f* gehalten. Ferner das Auslaßrohr *d* für die starke Säure und den gußeisernen Tragering *e* für den unteren Teil der Schale.

Die Schale ist bedeckt von einer Bleiglocke, bestehend aus dem doppelwandigen Cylinder *gg* und dem doppelwandigen kegelförmigen Dache *hh*. Der cylindrische Teil wird von drei eisernen Trägern *ii* (vergl. auch Fig. 398 und

Fig. 404.

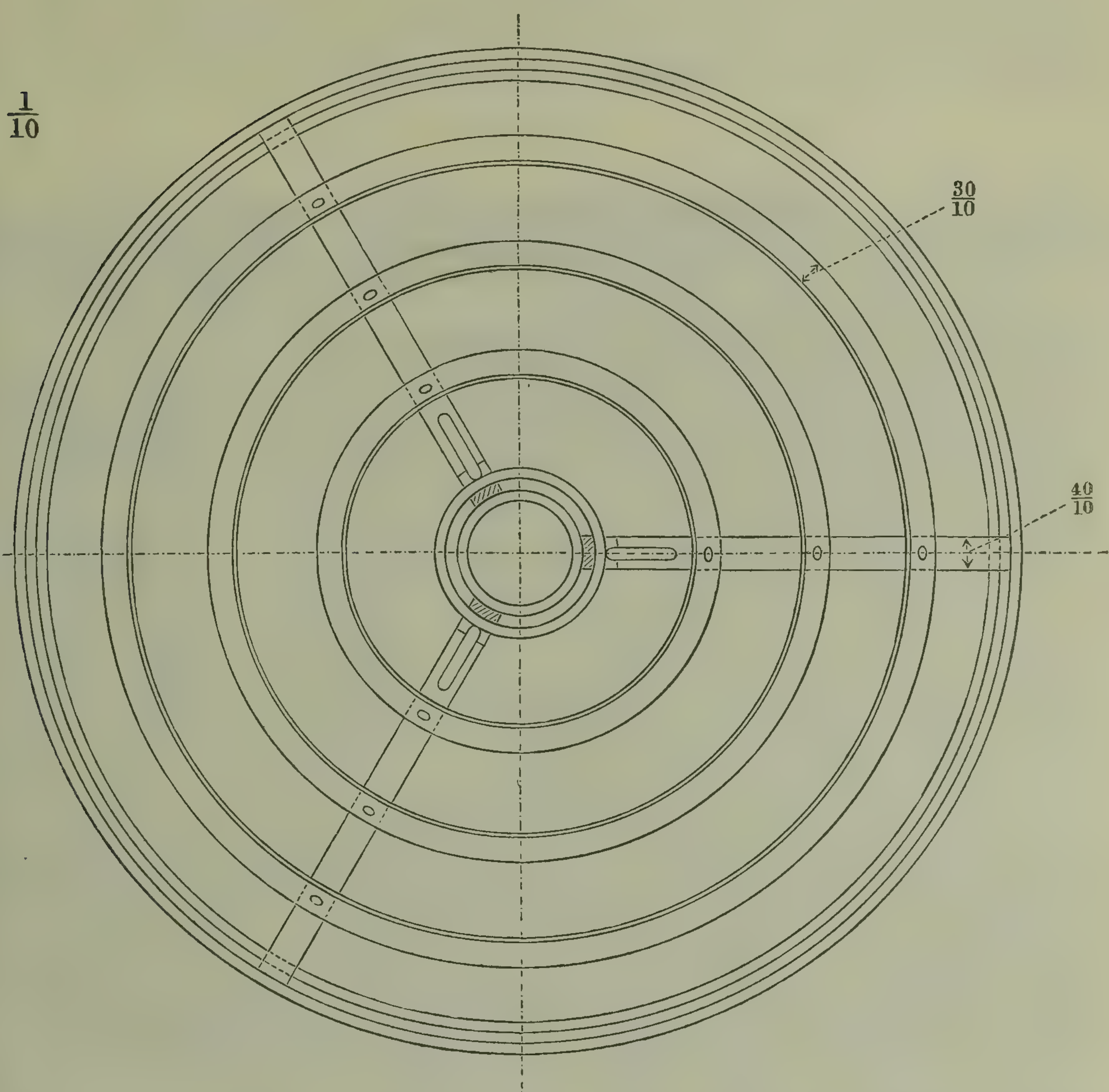


404) gestützt, deren Einzelheiten in Fig. 401 (a. S. 774) gegeben sind, mit Hilfe des eisernen Ringes *kk* (40 × 5 mm). Die Stücke *ii* enden oben in Haken, um die Glocke *gg* mittels einer Kette aufhängen zu können.

Der Durchmesser des cylindrischen Teiles ist 0,870 m inwendig und 0,940 m auswendig. Die innere Glocke hat eine Bleistärke von 5 mm, die äußere 3 mm. Eisenstangen *ll* von 12 mm Dicke, gehalten durch Bänder *mm*, bilden ein Skelett zur Absteifung des inneren Cylinders; sie sind 75 bis 100 mm voneinander entfernt. Das Rohr *n* dient zur Einführung von kaltem Wasser im Boden des ringförmigen Zwischenraumes zwischen den beiden Bleicylindern;

Rohr o für das schon etwas warme Wasser in den ringförmigen Raum des kegelförmigen Daches qq, und Rohr p ist der Auslaß für das heiße Wasser aus dem letzteren. Rohr r dient zum Entweichen der Luft aus dem Kühlwasser während seines Verweilens in gg, und Rohr s für denselben Zweck in dem

Fig. 405.



Dache qq. Der Pfeil t zeigt die Stelle, wo die 60grädige Säure einläuft; Fig. 402 (a. S. 774) gibt das Detail davon.

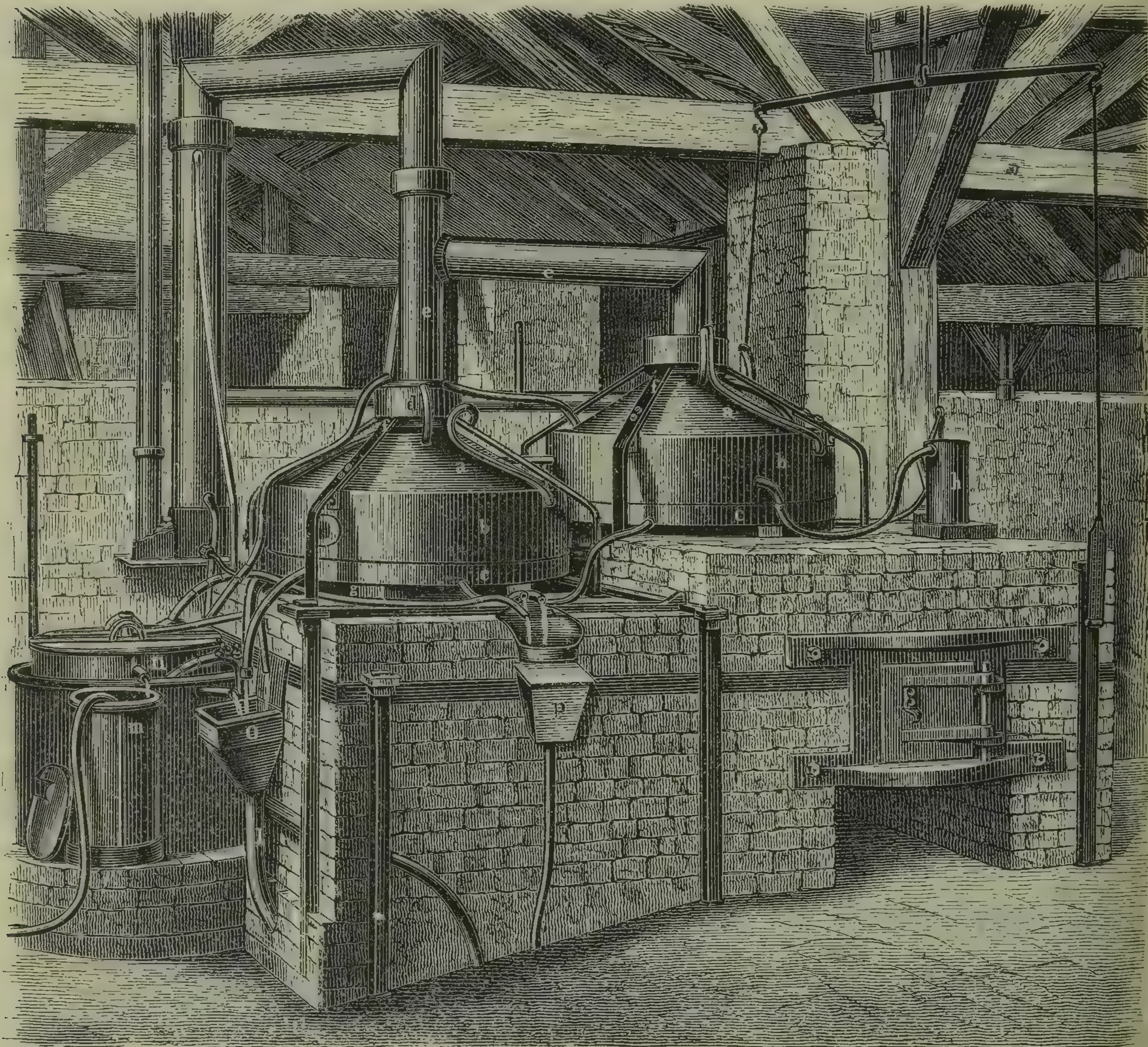
Die nicht verdichteten Dämpfe werden durch das Rohr a weggenommen, welches an dem Dache mittels der Rinne v (Fig. 404) aufgehängt ist; es taucht in den Kühler w, wo sich die schwächste Säure kondensiert.

Fig. 403 (a. S. 775) gibt einen Horizontalschnitt nach der Linie AB in Fig. 400, Fig. 404 einen Aufriß, Fig. 405 zeigt das Eisengerüst des konischen Daches qq. Die Buchstaben haben alle dieselbe Bedeutung wie in Fig. 398. Endlich gibt Fig. 406 (a. S. 778) eine perspektivische Ansicht von zwei Faure und Keßlerschen Blasen eines allerdings älteren Modells, welche aber doch eine Idee von der allgemeinen Anordnung gibt.

Der von Faure u. Keßler angewandte Kühler besteht aus einem Bleigefäße A, Fig. 407 (a. S. 779), welches unten auf einem ringförmigen Blei-

cylinder B steht, dessen Basis b etwas erweitert ist, so daß er besser aufruhen kann. Um die Mitte der Höhe ist ein Boden c eingelötet, welcher den oberen Cylinder A nach unten abschließt, während der Hohlraum von A doch immer noch mit dem ringförmigen Hohlraume von B in Kommunikation bleibt; der ganze Hohlraum von A und B ist mit Säure gefüllt. Auf dem Boden c ruht die flache Bleischale D, und in deren Mitte steht eine Porzellanschale d, welche die fast siedende Säure durch das Platinrohr kt empfängt, so daß die heiße Säure sogleich in abgekühlte Säure ausläuft, und auch nicht an der

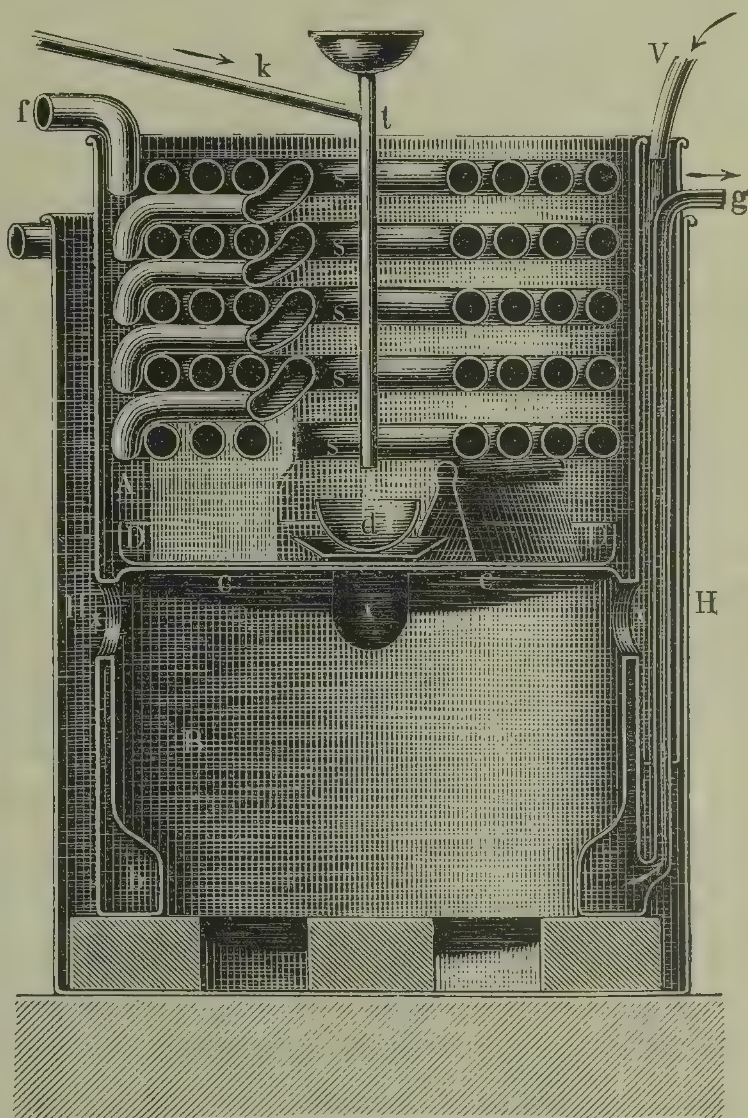
Fig. 406.



Berührungsstelle das Blei zerfressen kann. In dem Cylinder A befinden sich ferner fünf Schlangenrohre ss, welche untereinander verbunden sind und fortwährend von einem schnellen Strome kalten Wassers durchflossen werden, welcher an einer in der Figur nicht sichtbaren Stelle eintritt, während das heiße Wasser bei f austritt. Der ganze Kühler steht in einem cylindrischen Gefäße H, in das ebenfalls ein Strom kalten Wassers fortwährend durch V eintritt; das Wasser erfüllt somit auch den unteren Raum und den Innenraum des Ringgefäßes B; um darin besser zirkulieren zu können, sind die Öffnungen xx in dem mit Säure gefüllten Ringmantel ausgespart. Da die durch die Röhre t

eintretende Säure viel heißer als diejenige ist, in welche sie sich ergießt, so steigt sie nach oben, kommt in Berührung mit den Schlangenröhren *ss* und kühlt sich teilweise ab. Nach einiger Abkühlung fließt sie wieder an den Wänden herab, gelangt in den Ringmantel von *B* und wird daselbst, wo sie sich in sehr dünner Schicht befindet, von dem kalten Wasser noch mehr abgekühlt. Schließlich steigt sie wieder in dem Rohre *g* auf, um sich daselbst in die Ballons zu ergießen. Da der Durchmesser des Gefäßes ziemlich groß (1 m) ist, so geht der Säurestrom nur langsam vorwärts, so daß Zeit zur Abkühlung bleibt. Mit einem Kühler von 1 m Durchmesser und 1 m Höhe kann man die Füllung von 100 Säureballons täglich abkühlen.

Fig. 407.



Dieser Kühlapparat ist sehr sinnreich, aber etwas kompliziert und nur von einem ausgezeichneten Bleilöter herzustellen. Wenn er nicht unausgesetzt mit kaltem Wasser versehen wird, muß er bald zu Grunde gehen.

Das Hauptprinzip des Faure und Keßlerschen Apparates ist folgendes. Die heiß aus den Bleipfannen kommende Säure wird kontinuierlich in die Platinschale, oder die erste Schale einer Batterie von zwei oder drei derselben einlaufen gelassen. Sie befindet sich dort in sehr dünner Schicht, etwa 5 bis 7 cm tief, und ist der direkten Wirkung des den ganzen Boden der Schale bestreichenden Feuers ausgesetzt. Dies bewirkt eine so rasche Verdampfung, daß die Säure, welche auf der einen Seite einfließt, auf der entgegengesetzten Seite in hinreichend konzentrierter Form ausfließt. Die Arbeitsleistung steht im Verhältnis zu der Zahl und Größe der Platinschalen. Das darin gebildete Gemisch von Säure- und Wasserdampf stößt beim Aufsteigen auf die gekühlten Wände der Bleiglocke und deren Dach, verdichtet sich dort zu verdünnter Säure, läuft an den Seiten herab und bildet unten einen hydraulischen Verschluß zwischen der Schale und der Bleiglocke; ein Überlauf (*c*) führt sie nach außen und verhindert, daß sie wieder in die Platinschale zurückfließt. So bewirkt die Wasserkühlung zu gleicher Zeit einen Schutz der Bleiglocke gegen die Wirkung der heißen Säuredämpfe und eine Verdichtung der letzteren zu flüssiger (dünner) Säure.

Der Aufwand an Brennmaterial bei den Faure und Keßler-Apparaten

ist nicht erheblich verschieden von dem der gewöhnlichen Platinblasen; bei ersteren kommt die große Menge von Kühlwasser hinzu, welche man gegenüber der Ersparnis an Zinsen, die aus den geringen Anlagekosten folgt, in Anschlag bringen muß. Nach mir von Herren Desmoutis, Lemaire u. Co. gegebener Auskunft dauert die Bleiglocke etwa zwei Jahre und muß nach Verlauf dieser Zeit erneuert werden.

Derselben Firma verdanke ich folgende Angaben. Die Bleilöterarbeit für einen zur Erzeugung von 5000 kg starker Säure in 24 Stunden bestimmten Faure- und Keßler-Apparat beläuft sich auf folgende Beträge:

Für die Glocke selbst	450 Frcs.
Für den Säurekühler	350 „
Für den Dampfkühler	250 „
Für Verschiedenes	150 „
Zusammen:	1200 Frcs.

oder etwa 1 Frc. für jedes angewendete Kilogramm Blei.

Der Verbrauch an Kühlwasser ist etwa 3 cbm die Stunde oder 75 cbm in 24 Stunden. Der Verbrauch an Brennmaterial beläuft sich auf 18 bis 20 Proz. von der fabrizierten Säure.

Nach Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 70) hat sich folgende Konstruktion der Bleihelme bewährt (D. R.-P. der Chemischen Fabrik Rhenania Nr. 64 572). Spiralförmig gewundene Röhren werden zu einem Cylinder zusammengelötet, dessen unterer Rand in den Wasserverschluß einer Platinschale hineinpaßt. Dies bewirkt einerseits eine sehr gute Kühlung und gibt andererseits guten Widerstand bei der Befestigung der Bleiteile auf dem eisernen Gestell.

Die bedeutende Ersparnis in den Anschaffungskosten verursachten eine schnelle Ausbreitung des Systems von Faure und Keßler, besonders in Deutschland, Österreich und Amerika, während man sich in Frankreich und England mehr zurückhielt. Seitdem die gewöhnlichen Platinblasen, sicherlich allerdings infolge der von dem neuen Systeme ausgehenden Konkurrenz, bedeutend verbessert und viel leichter und billiger konstruiert worden sind, und seitdem die Nachteile der häufigen Reparaturen, des großen Kühlwasserverbrauches und der häufig ungenügenden Stärke bei dem Faure und Keßlerschen Systeme mehr hervorgetreten sind, ist letzteres wieder mehr in den Hintergrund getreten. Natürlich stehen die einmal errichteten Apparate noch in Arbeit; aber vermutlich werden jetzt nur noch wenig neue Apparate nach diesem Systeme errichtet, und verschiedene Fabriken haben dasselbe wieder mit gewöhnlichen Platinkesseln vertauscht. Die in den Jahren 1890 bis 1891 eingetretene, aber damals nicht anhaltende, enorme Steigerung des Platinpreises hätte jedenfalls die Ausbreitung des Faure und Keßlerschen Systems wieder begünstigt, wenn nicht die von L. Keßler selbst erfundene Heißluftkonzentration seinem älteren Verfahren zu viel Konkurrenz gemacht hätte. Übrigens kommt man dabei selten auf Säure von mehr als 93 Proz. In Stolberg geht man höchstens auf 96 Proz., weil sonst der Angriff auf die Bleihaube zu stark wird; für 97 Proz. muß man einen Delplace-Kessel hinzufügen.

Andere Formen von Platinapparaten.

Ich zähle hier eine Anzahl von patentierten Konstruktionen auf, von denen keine, wenn überhaupt, eine andere Anwendung als in sehr beschränkten Kreisen gefunden hat.

In der 2. Aufl. d. W. **1**, 657 ff. ist ein von F. W. Kalbfleisch patentierter Apparat beschrieben (D. R.-P. Nr. 1005; verbessert in U. S. P. No. 267221, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 42). Andere amerikanische Konstruktionen rühren her von M. Willet (Engl. Pat. Nr. 9362, 1884); Bartsch (Engl. Pat. Nr. 6127, 1885); Herreshoff, H. Nichols und G. Nichols (Engl. Pat. Nr. 1998, 1884). Auch H. Glovers durch die Gase von Schwefelöfen erhitzte Platinschale (S. 242) mag hier erwähnt werden.

In dem Rapport du Jury International (Paris 1891, p. 62) sind folgende spezielle Platinkesselkonstruktionen erwähnt: 1. Der Apparat von Lasne ist ein länglicher, flacher, 2 m langer Kessel, in dem die Säure in einer Schicht von nur 6 oder 7 cm von einem Ende zum anderen fließt und dort konzentriert herauskommt. Der Helm reicht über die ganze Länge des Kessels, nimmt aber an Durchmesser nach einem Ende zu. Man sollte darin täglich 10 Tons Säure konzentrieren. 2. Ein amerikanischer, vom Hause Chapuis konstruierter Kessel, bestehend aus einem in vier parallele Arme gewundenen Cylinder, durch eine Scheidewand im Inneren in zwei Abteilungen geteilt, von unten geheizt, oben mit Sand bedeckt. Die Säure fließt ebenfalls fortwährend an einem Ende ein, am anderen aus. Die Cylinderform sollte die Anwendung sehr geringer Metalldicken gestatten.

Beide Apparate sind in der (inzwischen eingegangenen) Fabrik in Javel mit keineswegs günstigem Resultate probiert worden.

Siebert (Deutsch. Pat. Nr. 67863 und 71586; vergl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 346) baute schief liegende Platinkessel mit stufenförmigem Boden, auf dem Säure kaskadenähnlich herablief. [Der Kohlenverbrauch und die Konzentration würden hierbei sehr günstig verlaufen, aber die Abnutzung ist zu stark, da bei dieser Form ein Trockenwerden einzelner Stellen des Bodens unvermeidlich ist; sie ist daher wieder aufgegeben worden.]

Hannetelle (Engl. Pat. Nr. 22704, 1891) beschreibt vier stufenförmig übereinander aufgestellte Cylinder, nachwechselnd nach verschiedenen Seiten geneigt, welche die Säure von oben nach unten zu durchströmen hat.

Regulator für Säurespeisung. Howard in Boston hat einen automatischen Regulator konstruiert, der vermittelst eines Schwimmers das spezifische Gewicht der Säure im Platinkessel dazu benutzt, um den Zufluß von frischer Säure zu regulieren und dadurch konzentriertere Säure von immer gleichbleibender Stärke zu erzielen. Der Apparat ist im November 1893 in Amerika patentiert worden, auch Engl. Pat. Nr. 1762 von 1897.

England (Engl. Pat. Nr. 22715, 1895) verwendet die Hitze der ausfließenden Säure zur Vorwärmung der zu konzentrierenden frischen Säure, wodurch natürlich die erstere gekühlt wird.

Verlust an Platin bei der Konzentration der Schwefelsäure.

Die ersten genauen Beobachtungen hierüber sind von Scheurer-Kestner gemacht worden. Er fand (Hofmann, Report of the Juries 1862, p. 61), daß selbst bei ganz reiner Schwefelsäure der Verlust an Platin 2 g für jede 1000 kg konzentrierte Säure betrug, und bei Anwesenheit von Stickstoffverbindungen in der Säure sich sogar auf 4 bis 5 g Platin erheben kann, was man freilich durch die oben (S. 705) beschriebene Reinigungsmethode mit Ammoniumsulfat vermeiden kann. Neue Blasen verlieren weniger als alte (etwa 1 g), weil frisch gehämmertes Platin kompakter ist und der Säure besseren Widerstand leistet. Das iridiumhaltige Platin von Desmoutis und Quennessen (25 bis 30 Proz. Iridium) leidet weniger; bei einem Versuche verlor eine Schale von reinem Platin in zwei Monaten 19,66 Proz., eine solche von iridiumhaltigem unter ganz gleichen Umständen nur 8,88 Proz. ihres Gewichtes. Nach Kerl-Stohmanns Chemie, 3. Aufl., **4**, 327 bewährte sich ein kleiner Kessel von Iridium-Platin in einer Fabrik zu Halle (65 Liter Inhalt, 600 kg tägliche Leistung an 66 grädiger Säure) sehr gut. Auch Heraeus in Hanau hat gefunden, daß mit 5 Proz. Iridium legiertes Platin nur 73 Proz., ein mit 10 Proz. Iridium legiertes Platin nur 58 Proz. des Gewichtsverlustes von reinem Platin erlitt. Trotzdem hat man die Legierung mit Iridium (und Rhodium) aufgeben müssen, weil sie zu spröde ist; das reine Platin ist bei seiner Geschmeidigkeit, leichten Hämmerbarkeit und Schweißbarkeit doch auf die Länge dauerhafter.

Nach späteren Angaben von Scheurer-Kestner (Compt. rend., Nov. 1875, Dingl. polyt. Journ. **221**, 82) waren die Verluste des Platinkessels selbst zu Thann folgende: Zwei Jahre lang, bei Vorhandensein von etwas Stickstoffsäure, 2,859 g pro 1000 kg 66 grädiger Säure von 93 bis 94 Proz. SO_4H_2. Im folgenden Jahre, nach Beseitigung der Stickstoffsäuren durch Ammoniumsulfat 1,220 g Platin pro 1000 kg. In den folgenden Jahren, wo die Schwefelsäure etwas schweflige Säure enthielt, fiel der Verlust auf 0,925 g. Geringe Mengen von Salzsäure in der Kammersäure machen keinen Unterschied in der Auflösung des Platins. Dagegen tut dies in sehr hohem Grade die Überschreitung des 66 sten Handelsgrades (mit höchstens 94 Proz. SO_4H_2). Es war der Verlust bei Erzeugung von 180 000 kg extra konzentrierter Säure mit 97 bis 98 Proz. SO_4H_2 6,07 bis 6,65 g Platin pro 1000 kg; bei 102 000 kg Säure von $99^1/_2$ bis $99^3/_4$ Proz.[1] SO_4H_2 sogar 8 bis 9 g pro 1000 kg, und es wurden in der Tat durch quantitative Analyse 8,38 g Platin pro 1000 kg Säure darin direkt nachgewiesen.

Vorstehende Versuche beziehen sich nur auf den Kessel selbst; aber auch die Nebenbestandteile erleiden eine Abnutzung, wie folgende Tabelle zeigt:

---

[1]) Letzteres muß auf einem Irrtume beruhen; Säure von dieser Stärke ist durch Konzentration in der Hitze überhaupt gar nicht darzustellen.

	Ursprüngliches Gewicht	Gewicht nach fünfjährigem Gebrauche
Kessel	30,346 kg	26,450 kg
Helm	7,255 „	7,000 „
Heber	5,689 „	5,520 „
Diverse Teile . . .	1,075 „	1,000 „
	44,365 kg	39,970 kg
	39,970 „	
Verlust	4,395 kg	

Es müssen also, da der Kessel allein nur 3,896 kg Metall eingebüßt hatte, für den Verlust der übrigen Teile noch 12,8 Proz. hinzugesetzt werden. Dies stimmt dann ungefähr mit den von Hasenclever (in Hofmanns Bericht von 1875, **1**, 188) erwähnten, gleichfalls von Scheurer-Kestner herrührenden Angaben (Verlust bei gewöhnlicher Säure 1,92 g, bei schwefligsäurehaltiger 1,05 g pro 1000 kg).

Nach Hasenclevers eigenen Versuchen (a. a. O.) betrug der Platinverlust in der Fabrik in Hautmont nur 0,252 g pro 1000 kg Säure von 1,8 spez. Gew. (also nicht ganz 66° Baumé); wenn aber die Reparaturen und der Verlust bei Erneuerung des Apparates in Anschlag gebracht werden, so stellt sich die Ausgabe auf 1,616 Frcs. oder 1,29 Mk. pro 1000 kg Schwefelsäure von 1,8. In der Fabrik Rhenania kommt die Abnutzung auf 0,972 g Platin und die Gesamtausgabe für Platinverschleiß auf 196 Mk. Die Säure war in beiden Fällen frei von Stickstoffverbindungen. Später (Compt. rend., 29. April 1878) hat Scheurer-Kestner Versuche über die Abnutzung des Platins bei der Darstellung von rauchendem Vitriolöl publiziert. Das letztere wurde durch Erhitzen von Natriumpyrosulfat in einer irdenen Retorte dargestellt, welche inwendig mit einem mit sich selbst verlöteten Platinfutter versehen war. Dieses wog 5 kg und hatte nach Darstellung von 100 kg rauchendem Vitriolöl 100 g, also 1 kg pro Tonne Vitriolöl verloren. Das Platin konnte in dem rückständigen Natriumsulfat in wasserlöslicher Form nachgewiesen werden. Scheurer-Kestner konstatiert ferner, daß man in den neueren Platinapparaten für Darstellung gewöhnlichen Vitriolöles, sowohl in denen von Faure und Keßler, als denen von Desmoutis u. Co., nur ein Viertel von der Menge Platin verliere, wie bei den früheren Apparaten, nämlich nur 0,10 bis 0,15 g pro Tonne für gewöhnliche 66 grädige Säure und 1 g bis 1,5 g für extra konzentrierte Säure von 98 bis 99 Proz. Er schreibt dies erstens dem bedeutend erniedrigten Siedepunkte, infolge der niedrigen Säureschicht, und zweitens dem bedeutend verringerten Platingewichte zu; namentlich bei den Faure-Keßlerschen Apparaten ist eine viel geringere Platinoberfläche in Berührung mit der Säure als früher (?).

In einer späteren Mitteilung (Compt. rend. **90**, 59) zeigt Scheurer-Kestner, in Berichtigung seiner früheren Angaben, daß Platin nur dann in merklicher Weise von Schwefelsäure angegriffen wird, wenn diese salpetrige Säure enthält. Doch genügen schon außerordentlich geringe Mengen der

letzteren (0,01 Proz.), um die Wirkung einzuleiten, wobei sie als Sauerstoffüberträger von der Schwefelsäure auf das Platin wirkt. Daher kann selbst Kammersäure schon auf Platin wirken, wenn sie salpetrige Säure enthält, und dies kann selbst in Gegenwart von freier schwefliger Säure noch der Fall sein.

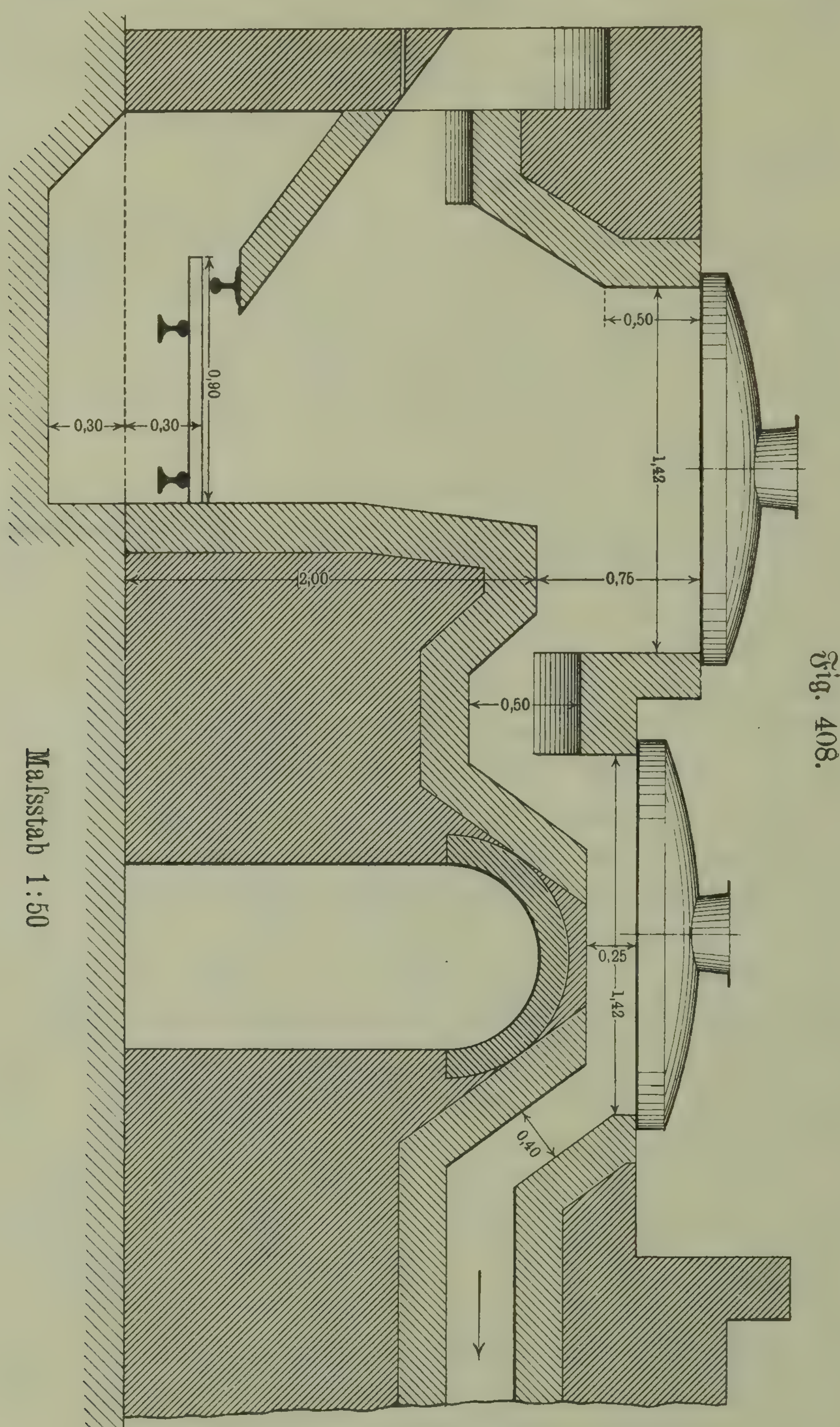


Fig. 408.

Der Geruch nach schwefliger Säure oder die durch Anwesenheit von Selen verursachte rote Farbe geben keine Bürgschaft für die gänzliche Abwesenheit von salpetriger Säure, die man in sehr kleinen Mengen nicht durch Eisenvitriol, sondern nur durch Diphenylamin nachweisen kann. Wenn die Schwefelsäure durch Kochen mit Ammoniumsulfat von Salpetrigsäure gereinigt worden

ist, so hat sie keine Wirkung mehr auf Platin, selbst im Falle von rauchender Schwefelsäure von 20 Proz. SO_3.

Bei Gebrüder Schnorf in Ütikon ist der Platinverlust im Faure und Keßler-Apparat 0,75 g pro 1000 kg 66 grädige Säure, aber bis 10 g bei der stärksten (98 proz.) Säure.

Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 210) rechnet den Platinverlust im Durchschnitt des Jahres auf 3 Mk. pro Tonne fertiger Säure. Zuweilen geht er auf nur 0,34 g pro Tonne herunter, und soll in früheren Jahren überhaupt geringer als jetzt gewesen sein [?]. Bei Darstellung von 97 proz. Säure sei er auf 20 g Platin pro Tonne gekommen. [So starke Säure sollte man nur in Glas, Eisen oder Retorten aus der Heraeusschen Platin-Gold-Komposition machen.]

Nach einer von W. C. Heraeus angestellten und mir freundlichst mitgeteilten Ermittelung haben sich bei verschiedenen Firmen folgende Platinverluste herausgestellt, bezogen auf je 1000 kg konzentrierte Säure:

1. Konzentration auf 92 Proz. H_2SO_4: 0,18 bis 0,78 g
2. " " 93 bis 96 Proz. H_2SO_4: 0,30 bis 1,3 g
3. " " 97 " 98 " " 1,9 " 3 "

Unzweifelhaft hängt die Dauerhaftigkeit der Platinapparate sehr von der Art ihrer Einmauerung ab. Wenn man den Rost zu nahe an den Pfannenboden bringt, oder wenn die Flamme rußt, so entstehen Verbindungen von Platin mit Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff, die es kristallinisch und spröde machen, und ihm eine rauhe Oberfläche geben. In dieser Beziehung ist Gasfeuerung (S. 770) jeder anderen Feuerungsart überlegen.

In Knockes Beschreibung der Fabriken in Oker (Dingl. polyt. Journ. **154**, 181; Wagners Jahresber. f. 1859, S. 147) wird angeführt, daß man daselbst früher die Platinblasen mit Steinkohlen gefeuert habe, aber dafür Holz eingeführt habe, weil sich der Kessel durch den Schwefelgehalt der Kohlen beschädigt zeigte. Sogar durch Bildung von Kohlenstoffplatin kann das Platin brüchig werden, und man darf jedenfalls das Brennmaterial nie in unmittelbare Berührung mit dem Kessel kommen lassen.

Fig. 408 zeigt, wie man Platinkessel so einmauern kann, daß jede Gefahr einer Schädigung durch Bespritzung des Bodens mit Silikaten aus der Kohlenasche oder anderer Nachteile durch die Feuerung vermieden werden (gefällige Mitteilung von W. C. Heraeus, Hanau).

Wenn Quecksilber (das zuweilen in Blende vorkommt) in die Säure gerät, so kann es in der Platinblase Schaden anrichten.

Der Preis des Platins, als Kessel geformt, betrug nach Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 70) pro Kilogramm:

Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.
1869:	600	1873:	837	1877:	798
1870:	600	1874:	837	1878:	825
1871:	600	1875:	800	1879:	900
1872:	600	1876:	800	1880:	880

Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.
1881:	880	1885:	1040	1889:	1107
1882:	890	1886:	1040	1890:	1970
1883:	947	1887:	1040	1891:	1650
1884:	1013	1888:	1080	1892:	1250

Nach gefälliger Mitteilung von W. C. Heraeus ist die Preisbewegung in den darauf folgenden Jahren wie folgt gewesen (für jedes Kilogramm ist bei Platinkesseln noch 50 Mk. für die Verarbeitung hinzuzusetzen):

Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.
1893:	1300	1896:	1600	1899:	2200
1894:	1300	1897:	1650	1900:	2450
1895:	1500	1898:	1800	1901:	2600

1902 war der Preis bis zum März 2650 Mk., von da bis Dezember 2600 Mk.; Gold immer = 3000 Mk.

Platingold-Apparate.

W. C. Heraeus in Hanau hat gefunden, daß Gold der siedenden Schwefelsäure viel besser als Platin widersteht. Nach ihm sind die Verluste, wenn man als Einheit für chemisch reines Platin die Zahl 100 setzt:

für technisch reines Platin	90
„ Legierung von 90 Platin + 10 Iridium . . .	58
„ Feingold	13

Das heißt: Feingold erleidet nur ein Siebentel des Gewichtsverlustes von technisch reinem Platin. Unter denselben Umständen, wo 1 kg Platin, im damaligen Tageswerte von 1800 Mk., aufgelöst wird, verschwinden 144 g Gold, im Werte von nur 400 Mk. Da reines Gold doch zu teuer für Anfertigung von ganzen Blasen ist, so stellt Heraeus in seiner Fabrik ein mit einer fest anhaftenden Goldschicht bedecktes Platinblech in folgender Weise her. Ein Barren Platin wird zur Weißglut, über den Schmelzpunkt des Goldes, erhitzt. Dann wird eine gewisse Menge geschmolzenes Gold, entsprechend der zu erzielenden Dicke der Schicht, darauf gegossen und der entstandene Doppelzain zu Blech ausgewalzt. Solche Bleche werden in folgenden Dicken dargestellt:

0,4 mm Platin	0,05 mm Gold
0,4 „ „	0,1 „ „
0,3 „ „	0,2 „ „

Sowohl unter dem Hammer wie auch im Feuer verhalten sich diese Doppelbleche, als wenn sie aus einem einzigen Metall beständen; sie lassen sich leicht mittels Gold mit Platinblech zusammenlöten, wobei man Sorge trägt, daß die Goldschicht nur an der Lötstelle schmilzt. Der naheliegende Gedanke, statt des Platins ein billigeres Metall mit einer Goldschicht zu überziehen (wie es z. B. Neuerburg, Deutsch. Pat. 58511, vorschlägt), ist nicht ausführbar, weil in

diesem Falle die geringste Verletzung der Goldschicht den Apparat nutzlos machen würde, da Reparaturen hier nicht möglich sind. Solche Böden aus mit Gold bedecktem Platin sind vor allem wichtig für die Konzentration der Schwefelsäure auf 97 bis 98 Proz., wobei ja das Platin unverhältnismäßig stark leidet. Nach längeren Erfahrungen mit der Heraeuskomposition hat es sich gezeigt, daß das Goldfutter etwa $^1/_7$ bis $^1/_{10}$ der Abnutzung des Platins erfährt. Da, wo nur der Boden oder dieser und ein Teil der Seitenwände mit dem Goldüberzuge versehen sind, zeigt sich, daß die Decke von Platin immer noch merklich angegriffen wird; am stärksten ist, wegen galvanischer Wirkung, der Angriff da, wo das Goldfutter aufhört. Man ist deshalb dazu übergegangen, das ganze Innere des Kessels mit Goldfutter zu versehen, welches ja für die nicht mit konzentrierter Säure in Berührung stehenden Teile nur sehr dünn (etwa 0,025 mm) zu sein braucht. Man hat bemerkt, daß die geringe, von der Säure aufgelöste Menge Gold in dem Platinheber zur Abscheidung kommt.

Bei Beurteilung des Vorteiles der Goldfütterung ist nicht zu übersehen, daß dieser nicht nur in dem viel geringeren Metallverluste, sondern noch weit mehr darin besteht, daß eine Erneuerung des Kessels, bei der doch ein großer Teil des Ankaufspreises verloren geht, viel seltener nötig werden wird.

Nach neueren von Heraeus gesammelten Daten über den Gewichtsverlust bei der Konzentration von Säure in seinen Platingold-Apparaten (vergl. ähnliche Daten für gewöhnliche Platinapparate S. 785) betrug dieser Verlust bei der Darstellung von 92 proz. Säure pro Ton der Säure 0,011 bis 0,072 g, bei 93- bis 96 proz. Säure 0,03 bis 0,138 g, bei 96- bis 97 proz. Säure 0,17 bis 0,205 g, bei 97- bis 98 proz. Säure 0,048 bis 0,26 g.

Seit 1891, wo diese Apparate zuerst aufkamen (Deutsch. Pat. Nr. 63 591), bis Anfang 1902 sind 73 Platingold-Apparate für 16 deutsche Werke, 18 derselben für 7 österreichische, 21 für 8 amerikanische, 7 für russische, 3 für schweizerische, 2 für belgische, 2 für schwedische Werke, 1 für Italien, 9 für Südafrika geliefert worden. Die deutsche Fabrik, welche den ersten Apparat der Art im Januar 1891 erhielt, hat ihn noch im Betrieb und hat seitdem eine ganze Anzahl weiterer Apparate bestellt.

Zur Zeit ist der Preis des Platins nicht viel niedriger als der des Goldes (2640 Mk. gegen 3000 Mk.). Daher wird ein großer Delplace-Apparat (S. 760) für Herstellung von 10 bis 12 Tons Säure in 24 Stunden, im Gewicht von 52 kg Platin + 4 kg Gold, nur etwa 1600 Mk. mehr als aus reinem Platin kosten, während die jährliche Ersparnis an Abnutzung (0,1 g statt 1 g pro Ton Säure) sich auf 4200 Mk. beläuft. Prentice-Apparate (S. 757) kann man etwas leichter bauen, aber hier macht man den Boden lieber aus 0,2 mm Platin + 0,2 mm Gold, die Decke aus 0,25 mm Platin + 0,05 mm Gold, wenn man Säure von 97 bis 98 Proz. machen will, wofür dieses System sich besonders gut eignet.

Für Konzentration von genügend reiner Säure gehören die Heraeus-Apparate zu den besten aller existierenden Systeme. Bei unreiner Säure (aus

dem Gloverturm), welche Absätze von Krusten bildet, kann jedoch durch lokale Überhitzung ein Schmelzen des Goldes eintreten.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß (wie auch die Erfahrung gezeigt hat) die Heraeus-Komposition durchaus nicht durch gewöhnliche galvanische oder Feuervergoldung des Platins ersetzt werden kann, da diese stets porös bleibt und dadurch galvanische Ströme entstehen (S. 787).

Absätze in den Platinkesseln.

Die in der Kammersäure vorhandenen Eisensalze scheiden sich bei der Konzentration mit 66° B. als Ferrisulfat aus, welches, da es in der konzentrierten Säure unlöslich ist, sich als weißer Niederschlag teils in Krusten an die Gefäße ansetzt, teils in feinen, glänzenden Flocken in der konzentrierten Säure suspendiert bleibt; der Niederschlag enthält außerdem nur noch eine geringe Menge Blei. Wenn er in auffallender Weise auftritt, so kann er zu Stillständen im Betriebe Veranlassung geben, sowie auch der Verkäuflichkeit schaden. Namentlich dann tritt dies ein, wenn man Säure aus dem Gloverturme zur Konzentration anwendet. Um dem abzuhelfen, hat Gerstenhöfer eine große Porzellanschale an Platindrähten in den Kessel gehängt, welche vollständig in die Säure eintaucht, und in der sich infolge der kochenden Bewegung alle Krusten u. s. w. ansammeln. Man braucht also nur von Zeit zu Zeit die Schale herauszunehmen und auszuleeren, was in sehr kurzer Zeit geschehen kann (Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis u. s. w. [1872], S. 50, 51). Diese Einrichtung scheint doch den Erwartungen nicht entsprochen zu haben. Jedenfalls wird wohl nur unter ganz besonderen Umständen Gloverturmsäure zur Fabrikation von „englischer Schwefelsäure" angewendet; vielmehr konzentriert man die Speisungssäure für die Platinblasen aus Kammersäure, welche nicht durch den Turm gegangen ist, mittels Bleipfannen, welche durch besondere Feuerungen oder Dampfschlangen, oder am besten durch die verlorene Wärme der Röstgase oder der Platinkesselfeuerungen selbst geheizt werden, wie dies schon öfters angeführt worden ist. Auf irgend einem dieser Wege wird die Säure auf 60° B. gebracht, ohne in Berührung mit dem Flugstaube von den Kiesbrennern zu kommen, durch welche verhältnismäßig viel Eisen hineinkommen würde.

Selbst in den mit Rohschwefel betriebenen Werken hat man die Gloverturmsäure für die Platinblase nicht brauchbar gefunden, weil sie augenscheinlich aus dem Füllungsmateriale der Türme zu viel Eisen (und Tonerde) aufnimmt.

Aber selbst wie es jetzt steht, also bei Anwendung von Säure, welche nur durch Unterfeuerung konzentriert ist, kann die Ausscheidung von Salzen in den Platinblasen nur sehr selten vermieden werden, wenn die Konzentration über 92 Proz. H_2SO_4 hinausgeht. Wo man stärkere Säure macht, ist es unvermeidlich, die Platinblasen von Zeit zu Zeit zu reinigen, um die Bildung von Krusten zu vermeiden, welche die Blase rasch zerstören würden. Diese Reinigung wird bewirkt, indem man die Säure aus der Blase so gut wie möglich

abläßt und die Salze mit heißem Wasser auflöst. Diese Arbeit muß je nach den Umständen in verschiedenen Zwischenräumen ausgeführt werden; während in einer Fabrik dies in wenigen Tagen immer wieder geschehen muß, können die Blasen in anderen Fabriken Wochen oder selbst Monate lang gehen. Hier hängt alles von der Sorgfalt bei der Klärung der Säure ab.

Zusammensetzung der Absätze in Platinblasen, nach privaten Mitteilungen aus einer nordfranzösischen Fabrik.

1. Steinharter Absatz, enthält 33,60 Proz. Fe_2O_3, 63,20 Proz. SO_3 (dem vorhandenen Eisen würde bei der Formel $Fe(SO_4)_3$ 50,4 Proz. SO_3 entsprechen); außerdem ein wenig $PbSO_4$, CaO, MgO, Na_2O, Al_2O_3, As_2O_5 und Se.

2. Weniger harter, mit Säure stark imprägnierter Absatz, enthält 23,00 Fe_2O_3, 63,60 SO_3, 0,20 SiO_2, 1,10 CaO, 0,85 $MgO + Na_2O$, wenig As_2O_5, Pb, Se.

In Stolberg findet man in solchen Absätzen neben dem Eisen auch stets Tonerde, manchmal sogar im Überschuß über ersteres (1902).

Explosion eines Platinapparates beim Reinigen (von Eisensalzen). Kuhlmann Sohn (Monit. des Prod. Chim. 9, 274) berichtet, daß eine solche hervorgerufen wurde durch Einlassen von Wasser in einen noch etwas Säure enthaltenden Platinkessel, welches Wasser sich augenscheinlich nicht mit der Säure mischte, und darauf folgendes Erhitzen. Als beide Schichten sich plötzlich vereinigten, erfolgte die Explosion.

Konzentration in Eisen.

Der hohe Preis des Platins und die Zerbrechlichkeit des Glases, sowie der große Kohlenverbrauch bei Anwendung des letzteren hat zur Anwendung von Eisengefäßen für die Konzentration der Schwefelsäure geführt, darauf gegründet, daß das Eisen, welches von verdünnter Säure bekanntlich schnell aufgelöst wird, der konzentrierten Säure großen Widerstand entgegensetzt.

Seit einer Reihe von Jahren sind Gußeisengefäße in beständigem Gebrauch zur Konzentration von Schwefelsäure auf die bedeutende zur Fabrikation von Nitroglycerin und Pyroxylin öfters verlangte Stärke, 97 bis 98 Proz. H_2SO_4. Eine solche Stärke kann man in Glasretorten in fabrikmäßigem Maßstabe überhaupt gar nicht erreichen, und in Platingefäßen verursacht sie ungemein große Abnutzung. Außerdem machen die in den letzteren sich bildenden Absätze, besonders bei der Aufarbeitung der Nitriersäure von früheren Operationen, einen unerträglichen Übelstand aus. Daher liegt eine ganz besondere Veranlassung zur Anwendung von gußeisernen Gefäßen für diesen speziellen Fall, d. h. die Konzentration der Abfallsäure von Nitrierungsoperationen, vor. Die Hauptbedingung hierbei ist die, daß man Gußeisen nicht unterhalb einer gewissen Konzentration der Säure anwendet. Es scheint, daß diese untere Grenze unter gewöhnlichen Umständen bei 93 bis 94 Proz. H_2SO_4 liegt. Bis zu diesem Punkte sollte man also die Säure entweder in Glas oder in Platin konzentrieren; aber von da ab kann man, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln,

Gußeisen anwenden. An manchen Orten gibt man etwas Natriumsulfat in die Säure, welche das Eisen schützen soll. Anderwärts verwendet man 3 m lange und 0,6 m tiefe Eisenpfannen mit Bleihut, in welchen die mindestens mit 93 Proz. ankommende Säure auf 240° erhitzt wird. An einem Ende der Pfanne bläst man einen (erhitzten?) Luftstrom ein; am anderen Ende entweichen die Säuredämpfe durch ein Bleirohr in einen Bleikondensator. Infolge des beständigen Luftwechsels kann man die Säure auf 98 Proz. bringen. Zuletzt zieht man die konzentrierte Säure ab, läßt aber genug davon in der Pfanne, um bei Speisung mit gewöhnlicher (93- bis 94 proz.) Säure diese sofort auf 96 Proz. zu bringen. Das Eisen wird allerdings auch so angegriffen und es entstehen Absätze von wasserfreiem Ferrisulfat; auch findet man schwarze Teilchen (vermutlich Graphit) in der Säure schwimmen. Doch wird man diese ohne besondere Mühe los, da sich stets genügend Bleisulfat an dem Bleihut bildet, welches herabfällt und die schwarzen Teilchen mit zu Boden reißt. (Die Skizze einer derartigen Pfanne, wie sie für Konzentration von Teerreinigungssäure verwendet wird, findet sich weiter unten bei dem betreffenden Abschnitte.)

In verschiedenen Fabriken, namentlich Dynamitfabriken, verwendet man oblonge Pfannen mit abgerundeten Ecken von 2 m Länge, 1 m Breite und 0,3 m Tiefe, am Oberrande mit einem Falz versehen, in welchen eine niedrige umgekehrte Pfanne paßt, welche mit drei Stutzen (einem zum Speisen, zwei für die Dämpfe) versehen ist. Die Fugen werden mit einem Kitt aus Asbest und Wasserglas verkittet. Nahe am Boden ist ein Ablaßrohr für die starke Säure. Die Pfannen sind ganz und gar, auch über dem Deckel, vom Feuer umspült. Zwei solche Pfannen, terrassenförmig zusammen arbeitend, im Gewicht von etwa 7000 kg einschließlich der Verbindungen, sollen täglich 4000 kg 98 proz. Säure aus Säure von 60° B. (71° D.) machen, mit einem Aufwande von 25 bis 27 Proz. Kohlen. Von größter Wichtigkeit ist der eben erwähnte Schutz des Deckels durch Erwärmung von oben, wozu ein verhältnismäßig kleiner Feuerkanal genügt; ohne diese hält ein Deckel von 50 mm Stärke nur wenige Wochen, wobei natürlich die Säure sehr stark verunreinigt wird.

Fig. 409 und 410 zeigt die gewöhnlich in Deutschland verwendeten Retorten, die jede etwa 2600 kg wiegen und etwa vier Monate dauern. Francke (Fischers Jahresber. 1898, S. 329) gibt an, daß solche Retorten bis zu 140 Tons Säure von 93 Proz. auf 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 konzentrieren, wobei jede Ton Säure etwa 100 g Säure auflöst und 28 bis 30 Proz. Kohlen braucht.

Tate erwähnt Kessel von 9 Fuß Durchmesser und 6 Fuß Tiefe, mit Gußeisendeckel, 2 Zoll stark, 11 bis 12 Tons wiegend, in denen Säure von 1,74 in 28 bis 30 Stunden auf 96 Proz. konzentriert werde; ein Kessel produziert 12 Tonnen Säure. Man läßt 12 Stunden absitzen und kühlen und kann also alle zwei Tage einen Kessel abtreiben. Kohlenverbrauch 100 kg pro Tonne, Arbeitslohn 1 Mk. pro Tonne, Abnutzung 3 bis 4 Mk. pro Tonne fertige Säure. Von Zeit zu Zeit muß man den Schlamm von Eisensalzen entfernen, was einen Verlust von 4 bis 5 Proz. der Säure ausmacht. Kosten

eines Kessels 1200 Mk., des Deckels (der drei bis vier Kessel überdauert) 200 Mk., der Einmauerung 600 Mk.; ein Kessel produziert 500 bis 600 Tonnen Säure und ist im Bruch noch 200 bis 300 Mk. wert. Die Anlage erfordert wenig Raum und kein teures Gebäude. Man kann mit den unreinsten Säuren arbeiten, die bei allen anderen Verfahren kaum zu verarbeiten wären, und die höchsten Stärken erzielen [aber doch nur ziemlich unreine Säure!].

Folgende Mitteilungen über Konzentration von Schwefelsäure finden sich in meinem Reiseberichte aus Amerika (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 135):

In einer Fabrik fand ich Konzentration der Säure bis auf 93,5 Proz., also für gewöhnliche 66grädige Säure, in Platinpfannen, darüber hinaus aber,

Fig. 409.

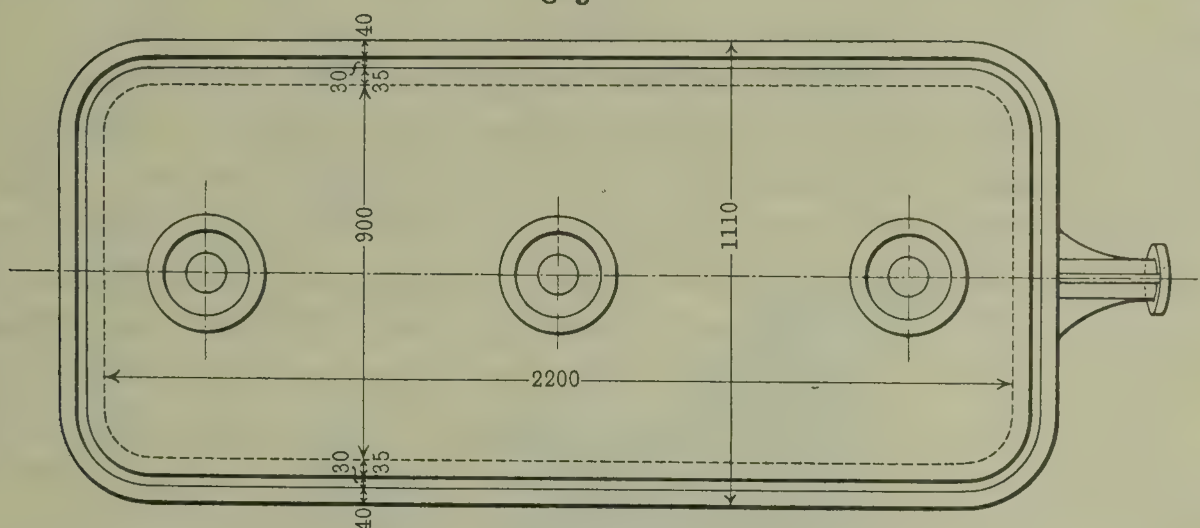
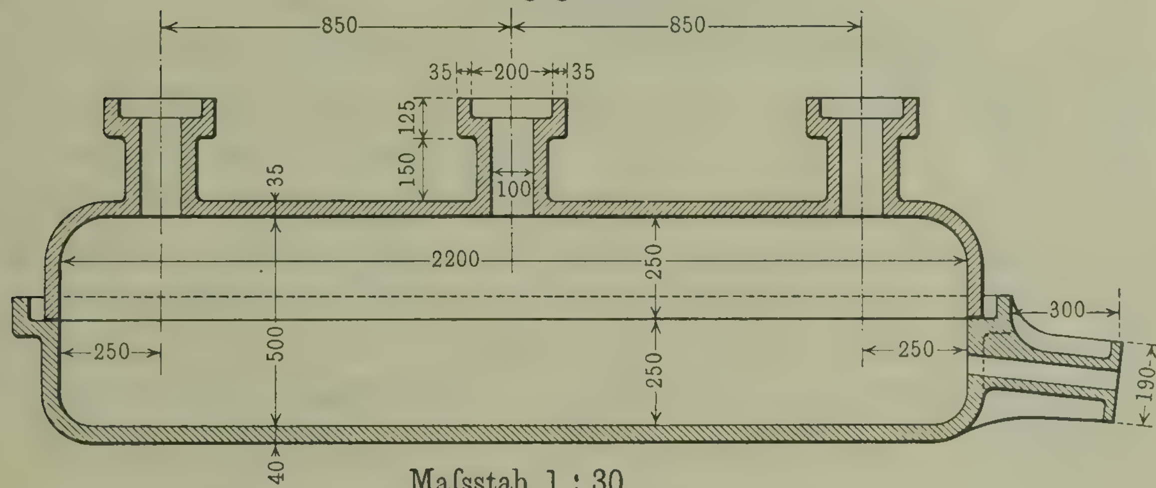


Fig. 410.



bis 98 Proz., in runden Eisenpfannen von etwa 0,9 m Durchmesser und 5 cm Dicke, mit Doppelrand für hydraulischen Verschluß, in den eine mit Wasser gekühlte Bleihaube eintaucht, also ganz nach dem Faure und Keßlerschen Prinzip (vergl. S. 774 ff.). Der hydraulische Verschluß ist inwendig mit Blei ausgelegt, da er natürlich immer mit verdünnter, heißer Säure gefüllt ist. Eine solche Pfanne hält dort zwei Monate. Die Säure nimmt wohl nur wenig Eisen in Lösung auf, da sie zum Teil zur Nitroglycerinfabrikation benutzt wird.

Eine andere Fabrik besitzt ein System, bestehend aus einem Eisenkessel von 1,2 × 0,9 Grundfläche und zwei Platinpfannen, alle drei ebenfalls mit

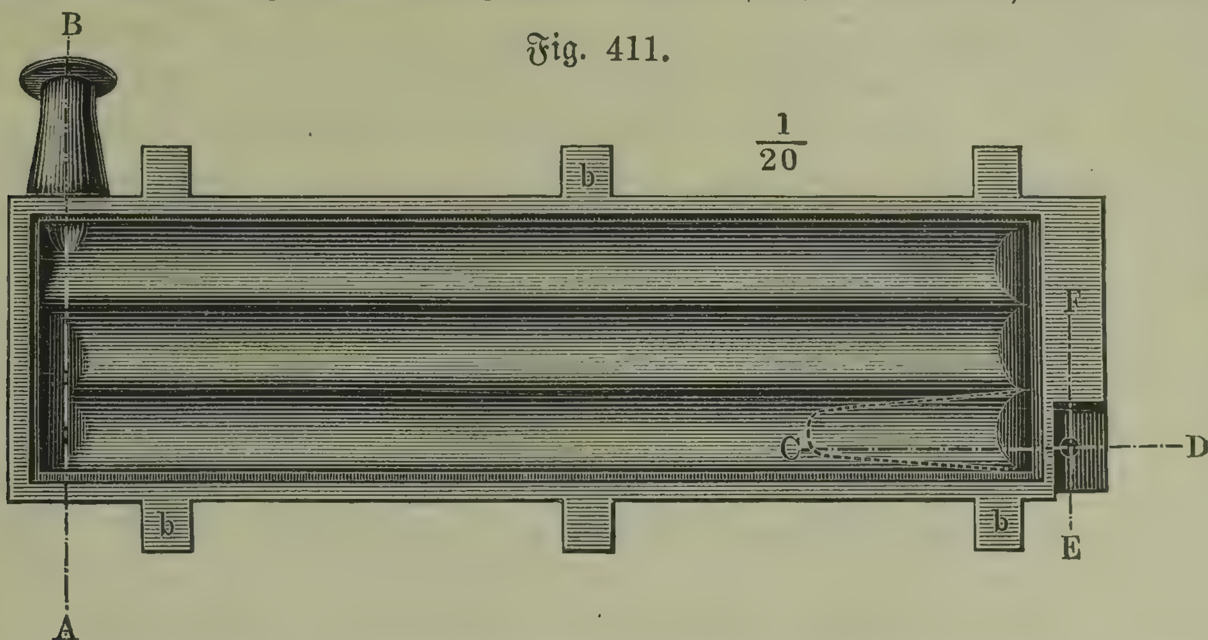
Bleihauben nach dem Faure und Keßlerschen Prinzip. Man bringt die Säure in den Platinpfannen auf $65^1/_2{}^0$, in dem Eisenkessel dann auf 66^0 (93,5 Proz. H_2SO_4). Da diese Säure nur zur Petroleumreinigung angewendet wird, so mag es auf etwas Eisengehalt, wie er bei Konzentration in Eisengefäßen auf nur $93^1/_2$ Proz. Säure sicher vorhanden sein muß, nicht soviel wie in anderen Fällen ankommen. Gefeuert werden alle drei Pfannen mittels durch einen Dampfstrahl eingeblasenen Erdöls, nämlich Preßöl von der Paraffingewinnung vom spez. Gew. 0,833. Die vollkommene Regelmäßigkeit dieser Art der Feuerung, bei der kein Öffnen der Feuertür, kein Abschlacken, überhaupt keine Schwankungen der Wirkung vorkommen, und die Ersparnis an Arbeitslohn sind so große Vorteile, daß die etwas größeren Kosten des Erdöls gegenüber den Kohlen nicht in Betracht kommen. Das Feuer geht von den Eisen- und Platinpfannen noch als Oberfeuer hintereinander über zwei Bleipfannen von je 9 m Länge, die nicht nur mit innerer trockener Mauer, sondern auch noch mit einem Wassermantel zum Schutze gegen das Durchbrennen versehen sind. Die erste dieser Pfannen empfängt Kammersäure von 53^0 B., die zweite Bleipfanne liefert sie mit 61^0 B. in die erste Platinpfanne ab und die zweite Platinpfanne mit $65^1/_2{}^0$ B. in die Eisenpfanne (s. o.). Ein solches System liefert täglich 500 Ballons Säure oder etwa 40 000 kg mit einem Verbrauch von 900 amerikanischen Gallonen (zu etwa 7 Pfd.) Öl, das 2 Cents pro Gallone kostet. Diese Menge Erdöl beträgt wenig über 3000 kg, also auf 100 kg Säure nur 7,5 kg Öl, die dort nur 18 Pfg. kosten, während bei guten Platinapparaten 15 bis 20 kg Kohlen im Werte von ebensoviel Pfennig verbraucht werden. Die Eisenpfannen halten drei Monate.

Wieder an einem anderen Orte fand ich zwei Platinkessel mit Bleihaube, von denen der obere (also der schwache) das direkte Feuer empfängt, kombiniert mit zwei besonders gefeuerten Eisenretorten. Die letzteren sind ganz ähnlich konstruiert, wie Fig. 409 und 410, nämlich aus einem Unterteile von $2{,}4 \times 0{,}6$ m im Horizontalschnitt und 0,2 m Tiefe, durch Flanschen mit Rostkittdichtung vereinigt, mit einem ähnlich gestalteten, aber nur 0,1 m tiefen, natürlich umgekehrt darauf liegenden Deckel; das Ganze liegt vollständig im Feuer, welches erst unter der Pfanne und dann in einem 0,3 m weiten Kanale auch über den Deckel hingeht; das 0,15 m weite Ableitungsrohr geht vom Deckel durch den oberen Feuerkanal hindurch. Die Säure kommt hier auf 98 Proz. und wird durch einen Eisenhahn abgelassen.

Aus einer vierten Fabrik, den California Powder Works zu Pinole, Cal., gab mir der Direktor, Herr Quinan, eine Zeichnung und genaue Beschreibung des Apparates, die ich mit seiner Erlaubnis hier wiedergebe. Fig. 411 zeigt die Eisenpfanne ohne Deckel, von oben gesehen; Fig. 412 einen Querschnitt nach *AB*, der das Dampfrohr und das Ablaßrohr mit Schlammkasten sehen läßt; Fig. 413 ein Stück des Längsschnittes nach *CD*, um den Säureeinlaß und die Verdickung des Bodens darunter zu zeigen; Fig. 414 den darauf senkrechten Querschnitt durch den Einlaß. Die Pfanne ist der Länge nach in drei Abteilungen geteilt durch Scheidewände, die abwechselnd nicht ganz bis an das Ende der Pfanne reichen und somit der Säure einen Zickzackweg anweisen.

Diesen Kanälen entsprechend ist der Pfannenboden zur Vergrößerung der Heizfläche rinnenförmig auswärts gewölbt. Der flache Deckel ruht in einem an

Fig. 411.



der Oberkante der Pfanne angebrachten Falz (Fig. 412) und ist mit einem Gemenge von Wasserglas und Schwerspat verkittet; er wird in leicht ersichtlicher Weise durch sechs Gußstücke *a a* festgehalten, die auf entsprechenden Ansätzen *b b* der Pfanne festgekeilt sind; diese Ansätze dienen zugleich zur Auflagerung der Pfanne in dem Ofen. Das gußeiserne Dampfrohr *c* (10 cm Lichtweite) ist mit einem Stutzen des Deckels durch Flanschen und Schraubklemmen verbunden; die Dichtung geschieht durch einen Ring von Asbestpappe, bedeckt mit dem Wasserglasgemisch. Während der Arbeit wird der Pfannendeckel mit Asbestabfall dicht belegt, um ihn vor Abkühlung und dadurch vor dem Angriffe der Säure zu schützen. Der Säureeinlaß befindet sich nicht im Deckel, sondern in einem an die Pfanne angegossenen Napfe *e* (Fig. 413 u. 414), unterhalb dessen der Pfannenboden verdickt ist, da diese Stelle stets stark angegriffen wird. Die Dimensionen der Pfannen sind wie folgt: Länge 1,68 m; Breite 0,46; Tiefe 0,254 m; Breite der Einzelkanäle 0,127 m; Eisenstärke 16 mm.

Fig. 412.

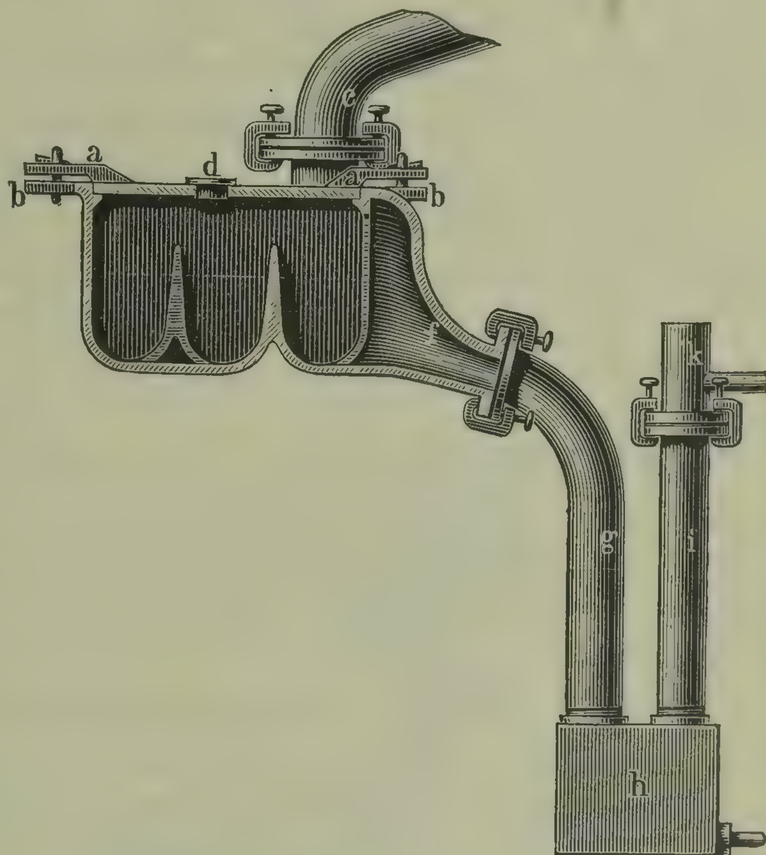
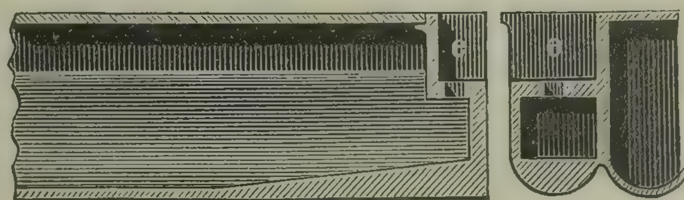


Fig. 413. Fig. 414.



Der Säureauslaß befindet sich bei dem angegossenen Stutzen *f*, dem gegenüber ein Reinigungsloch mit durch Wasserglaskitt gedichtetem Deckel *d* im Pfannendeckel angebracht ist. An den Stutzen *f* ist ein Gußeisenrohr *g* angeklammert, das in den Schlammkasten *h* führt; aus diesem führt ein Gußeisenrohr *i* wieder aufwärts, das mit dem kurzen Platinrohr *k* mit Seitenstutzen verbunden ist, zur Abführung der Säure in den gewöhnlichen Platinkühler von Johnson und Matthey. Durch diese Einrichtung wird die Säure vollkommen wasserklar und schlammfrei erhalten.

Zu dieser Eisenpfanne gehören zwei Delplacesche Platinkessel von 0,46 m Weite und 1,5 m Länge. Die Säure tritt aus den Bleipfannen mit 62° B. in den ersten Platinkessel ein. Das Feuer geht von den Platinkesseln noch unter sieben Bleipfannen hin; außerdem befinden sich auch Bleipfannen auf den acht Schwefelbrennern. Zu einem Kammersysteme von 6000 cbm gehört das beschriebene System von einer Eisenpfanne und zwei Platinkesseln; außerdem ist ein Hilfssystem von einer Eisenpfanne und einem Deplace-Platinkessel vorhanden.

Als Feuerungsmaterial dient Rohpetroleum, sowohl für die Eisenpfanne wie für die Platinkessel; es wird durch überhitzten Dampf zerstäubt. Die Ölfeuerung erspart nicht nur Arbeitslohn, sondern gestattete auch sofort nach ihrer Einführung eine Vermehrung der Produktion eines solchen Systemes von 9000 kg auf 13 600 kg Säure von 96 Proz.

Eine Eisenpfanne dauert vier bis acht Monate; sie werden selten abgenutzt, sondern springen vielmehr an den Stellen, wo sich dicke Krusten angesetzt haben, zuweilen auch ohne sichtbare Ursache, vermutlich infolge von Gußfehlern. [Neuerdings soll Hartguß sich sehr bewährt haben.] Kleine Löcher, die manchmal am Einlaß entstehen, lassen sich durch Wasserglasmischung verstopfen.

Das Dampfrohr *c* führt zu einem Platin- und Bleikondensator. Es mußte früher mit einem dicken Asbestbelag vor Abkühlung geschützt werden, um nicht sehr schnell zerfressen zu werden; aber später ist es gelungen, eine Gußeisenmischung zu finden, welche auch ohne Wärmeschutz fast unendlich lange hält [vermutlich Hartguß].

Während der Arbeit entsteht am Boden ein hauptsächlich aus Ferrisulfat bestehender Absatz, der alle 14 Tage entfernt wird. Man entleert die Pfanne, nimmt den Deckel ab, verschließt den Abzug *f*, füllt sie mit Wasser und bringt dies zum Kochen, worauf man die Krusten, die zuweilen 13 mm dick werden, mit dem Meißel losstemmt. Solche Krusten verringern natürlich die Heizkraft bedeutend. In dem ersten Kanale, in den die frische Säure eintritt, findet sich nicht viel Absatz; vielmehr wird das Eisen hier etwas angegriffen und das daraus entstehende, zugleich mit dem infolge der Mitverwendung von Abfallsäure (siehe unten) massenhaft aus den Kammern kommende Eisensulfat lagert sich in dem zweiten und dritten Kanale als Krusten ab. Ein wenig wird immer als Schlamm während der Arbeit fortgeführt, bleibt aber in dem Kasten *h* zurück.

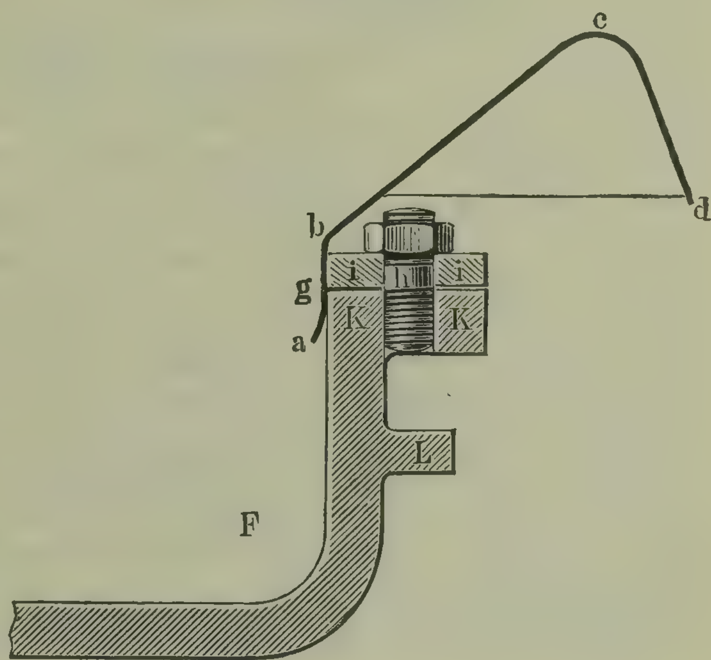
Die mit dem Eisenpfannensystem gemachte Säure enthält merkwürdigerweise weniger Eisen, als die früher in derselben Fabrik in Platin auf 96 Proz.

konzentrierte Säure. Dies liegt jedenfalls daran, daß man in dem Eisenapparat viel stärkere Säure als früher macht, nämlich 97 bis 98 Proz. Man kann übrigens darin ganz gut 95 proz. Säure ohne allzu starken Angriff auf das Eisen machen, selbst 94 proz., doch hat man dies nicht lange genug durchgeführt, um ein sicheres Urteil zu haben.

In Bezug auf Brennstoffverbrauch ist das Eisen nicht so vorteilhaft wie Platin, da die Hitze durch die dünnen Platinbleche viel besser hindurchgeht. Als man nur Platinapparate hatte, brauchte man zur Erzeugung von 96 prozentiger Säure, einschließlich des Kammerdampfes, 22 Proz. der Säure an Kohlen oder eine gleichwertige Menge Erdöl; jetzt macht man mit dem Eisenplatinapparate allerdings 97 proz. Säure, braucht aber 28 bis 30 Proz. der Säure an Kohlen oder die gleichwertige Menge von Erdöl.

In derselben Fabrik wird auch eine große Menge Nitroglycerin-Abfallsäure behandelt, aus der nach dem Denitrieren durch Dampf eine Schwefelsäure von 53° B. entsteht, die man früher in besonderen Bleipfannen mit Oberfeuer und dann in einem der beschriebenen Eisenplatinsysteme konzentrierte. Da aber die bei der Nitroglycerinfabrikation angewendete Mischsäure in den eisenblechenen Glycerintrommeln hin- und hertransportiert wird, und demnach die Abfallsäure sehr stark eisenhaltig wird und sehr viele Krusten absetzt, so läßt man die denitrierte Säure jetzt in die Schwefelsäurekammern laufen, wo ein großer Teil des Schlammes schon zum Absetzen kommt. Dann erst kommt die Kammersäure in den beschriebenen Apparat. Eine solche Säure ließe sich unmöglich in Platinapparaten allein zu einer hohen Konzentration bringen, eben wegen der Krusten. Nach der erklärten Behandlung aber ist sie vollkommen genügend rein zur Fabrikation von Nitroglycerin.

Fig. 415.



Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, p. 348) beschreibt ausführlich die nach ihm zuerst von Adams angewendete, dann auch in Thann durchgeführte Verbindung eines Platin- und eines Eisenkessels. Adams scheint einen ganz aus Platin bestehenden Kessel anzuwenden, in der die Säure auf 92,5 Proz. kommt, worauf sie in einem gußeisernen Kessel auf 98 Proz. gebracht wird. Ein solcher Eisenkessel kostet 500 Mk. und dauert durchschnittlich vier Monate. In Thann wendete man eine Platinschale mit gekühlter Bleiglocke nach dem Systeme von Faure und Keßler (S. 774 ff.) an, auf welche eine Gußeisenschale, ebenfalls mit einer solchen Bleiglocke bedeckt, folgt. Große Schwierigkeit bot allerdings die Konstruktion der hydraulischen Verbindung, die in der in Fig. 415 gezeigten Art überwunden wurde. Die gußeiserne Schale *F* ruht mittels des

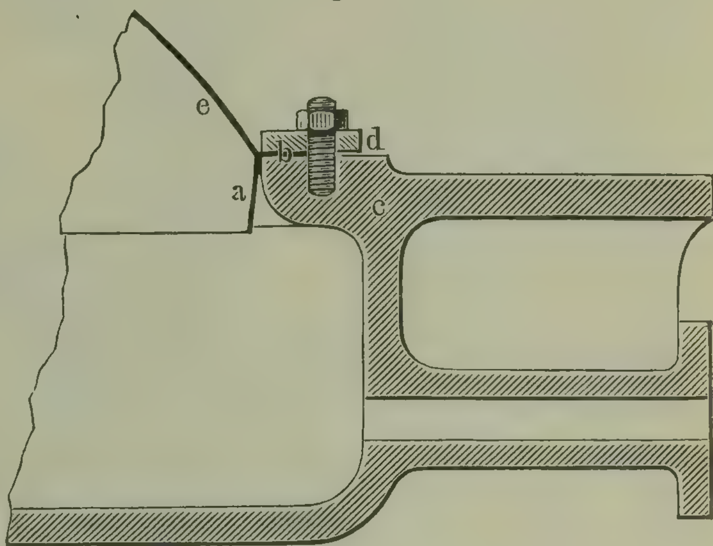
Flansches *L* auf dem Mauerwerk, so daß die ganze inwendig von Säure berührte Eisenfläche außen von der Flamme umgeben ist. Das Platinblech *abcd* hat die gewöhnliche Form des Keßlerschen hydraulischen Verschlusses, aber es ist daran noch ein Platinring *gh* angelötet, der zwischen dem Flansch *K* des Eisenkessels und dem Eisenringe *ii* eingeklemmt ist. Die Fuge wird durch einen Kitt aus Asbest oder Gips oder Pfeifenton gedichtet und durch Schraubenbolzen gesichert. Der Teil *ag* des Platinbleches dient als Schutzrinne, um die von oben herabfallenden Tropfen von schwacher Säure daran zu hindern, das Eisen anzugreifen. Die erste so eingerichtete Eisenpfanne konzentrierte 141 Tons Säure auf 93 bis 96 Proz. und gab dabei 10 g Eisen an je 100 kg Säure ab. Die vier nächsten Pfannen lieferten 496 Tons Säure von 96 Proz. und gaben auf je 100 kg der Säure 12,7 g Eisen ab, während die vorhergehende Platinschale in dieser Zeit nur 30 g im ganzen verloren hatte. Eine Gußeisenschale, die 5 Tons Säure in 24 Stunden liefert, wiegt 250 kg. Die Praxis zeigte, daß solche Schalen sich zur Erzeugung von Säure unter 94 Proz. nicht eignen; auch bei 94 Proz. ist die Säure noch sehr durch Eisensulfat getrübt, von 95 Proz. ab verschwindet dieser Nachteil, und läßt sich Eisen sehr gut anwenden, aber über 95 Proz. wird der Bleihut trotz der Kühlung stets angegriffen, weshalb Scheurer-Kestner zu seiner unten erwähnten neuen Konstruktion kam.

F. Benker in Clichy bei Paris richtet eine Konzentration von Schwefelsäure ganz in Gußeisen ein, wie sie seit 20 Jahren in den Affinerieanstalten eines der größten Bankhäuser zur Fabrikation von 66 gräd. Säure aus solcher von 61 bis 62° B. (73 bis 75° D.) angewendet wird. Dazu dienen Gußeisenkessel von 250 Liter Inhalt, augenscheinlich aus einer ganz besonderen Mischung, da die immer von derselben Firma gelieferten Kessel im Durchschnitt 13 Monate halten. Übrigens besteht der Abzugshelm für die Säuredämpfe und der Heber für die starke Säure aus Platin. Benker hat eine Einrichtung gemacht, die (augenscheinlich zum Vorteil der Sache) nicht ganz so weit wie dort geht, indem nämlich die Konzentration der Säure bis 63° B. (77,5° D.) nicht in Eisen, sondern in terrassenförmig auf einem Sandbade aufgestellten Porzellan- oder Steingutschalen vorgenommen wird (vergl. Négriers System, S. 749). Dieser Teil des Apparates ist vollständig von Volvicsteinen eingeschlossen und nie der Abkühlung ausgesetzt, so daß die Schalen, da eben die Säure hier nur auf 63° B. kommt, wenig oder gar keinen Bruch erleiden. Ein ganz ähnlicher, nur etwas vergrößerter Raum wird angewendet, um Abgangssäuren von der Fabrikation von Nitrocellulose u. s. w. zu denitrieren; nur ist dann zwischen dem Denitrierapparate und dem Kondensationsapparate für Salpetersäure ein weiterer Apparat eingeschaltet, in dem die Nitriersäure durch anderweitig abgehende Wasserdämpfe soweit abgeschwächt wird, daß in den Schalen die Denitrierung durch Hitze allein stattfinden kann; man erhält hier Salpetersäure von 40° B., die man im gleichen Apparate durch ein zweites Durchpassieren auf 45 bis 48° bringen kann. Die weitere Konzentration der auf 63° B. gebrachten Säure bis 66° B. findet dann in dem oben erwähnten Gußeisenkessel statt, dessen Oberteil vor dem Angriffe der Säuredämpfe durch

eine spezielle Einrichtung geschützt ist; die hier abgehende Wärme genügt aber nur zur Denitrierung, nicht zur Konzentration von Kammersäure, die durch besondere Feuerung geschehen muß.

Sämtlichen bisher bemerkten Übelständen will Scheurer-Kestner durch eine eigentümliche Kombination einer gußeisernen Schale mit einem Platinhelme abhelfen (Deutsch. Pat. Nr. 61 331; vergl. auch Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 320). Wie schon früher erwähnt (S. 789 und 796), eignet sich Gußeisen nicht gut für Konzentrationen unter 95 Proz.; darüber aber tritt wieder der Übelstand ein, daß die wassergekühlten Bleihelme nicht mehr Stand halten. Scheurer-Kestner wendet nun die in Fig. 416 gezeigte Konstruktion an, bei der genau in derselben Art, wie oben Fig. 415, S. 795 gezeigt, eine gußeiserne Schale mit einem Platinbleche so verbunden ist, daß der obere Teil der Eisenschale durch eine Platintraufe *a* vor dem Angriffe durch herabtropfende schwache Säure geschützt ist, während ein rechtwinkelig angelöteter Platinring *b*, der zwischen dem Kesselflansch *c* und dem Eisenring *d* eingeklemmt ist, eine gute Dichtung gibt. Das Platin setzt sich aber in diesem Falle oben, bei *e*, in einen wirklichen, wie bei den gewöhnlichen Platinblasen konstruierten Helm fort. Die Eisenpfanne wurde anfangs mit Zwischenwänden behufs Zirkulation der Säure gegossen, um der bei den Platinpfannen dadurch erreichten Vorteile einer Ersparnis an Kohlen und vermehrten Produktion an Säure (vergl. S. 767) teilhaft zu werden; dies mußte aber aufgegeben werden, da die Zwischenwände, namentlich deren obere, von den Dämpfen bespülte Teile zu schnell zerstört wurden. Die Eisenpfanne muß in allen ihren Teilen vom Feuer bespült werden (vergl. Fig. 417). Um Säure bis zur höchsten Konzentration (nach Scheurer-Kestner 97,5 Proz.) zu bringen, nimmt man am besten zwei Faure-Keßlersche Platinpfannen mit Bleihelm, gefolgt von einer der eben beschriebenen Eisenpfannen mit Platinhelm; das Feuer geht in derselben Richtung wie die Säure, also erst unter die obere Platinschale *A*, geht dann unter die untere Platinschale *B*, zuletzt unter die Eisenschale *C*, wie es Fig. 417 (a. f. S.) zeigt.

Fig. 416.



Die Eisenschale wiegt 230 kg; das Platingewicht für den Helm ist 8 bis 8,5 kg; dazu eine oder zwei Platinschalen à 9 kg und Verbindungsröhren 2 kg, während man das Platin der letzten Konzentrationsschale (28 kg) durch Eisen ersetzt, also diesen Betrag fast ganz erspart.

Näheres im Patent (auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 213). Nach Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 70) beträgt das Platingewicht für einen Apparat, der in 24 Stunden 4500 kg Säure von 95 Proz. liefert,

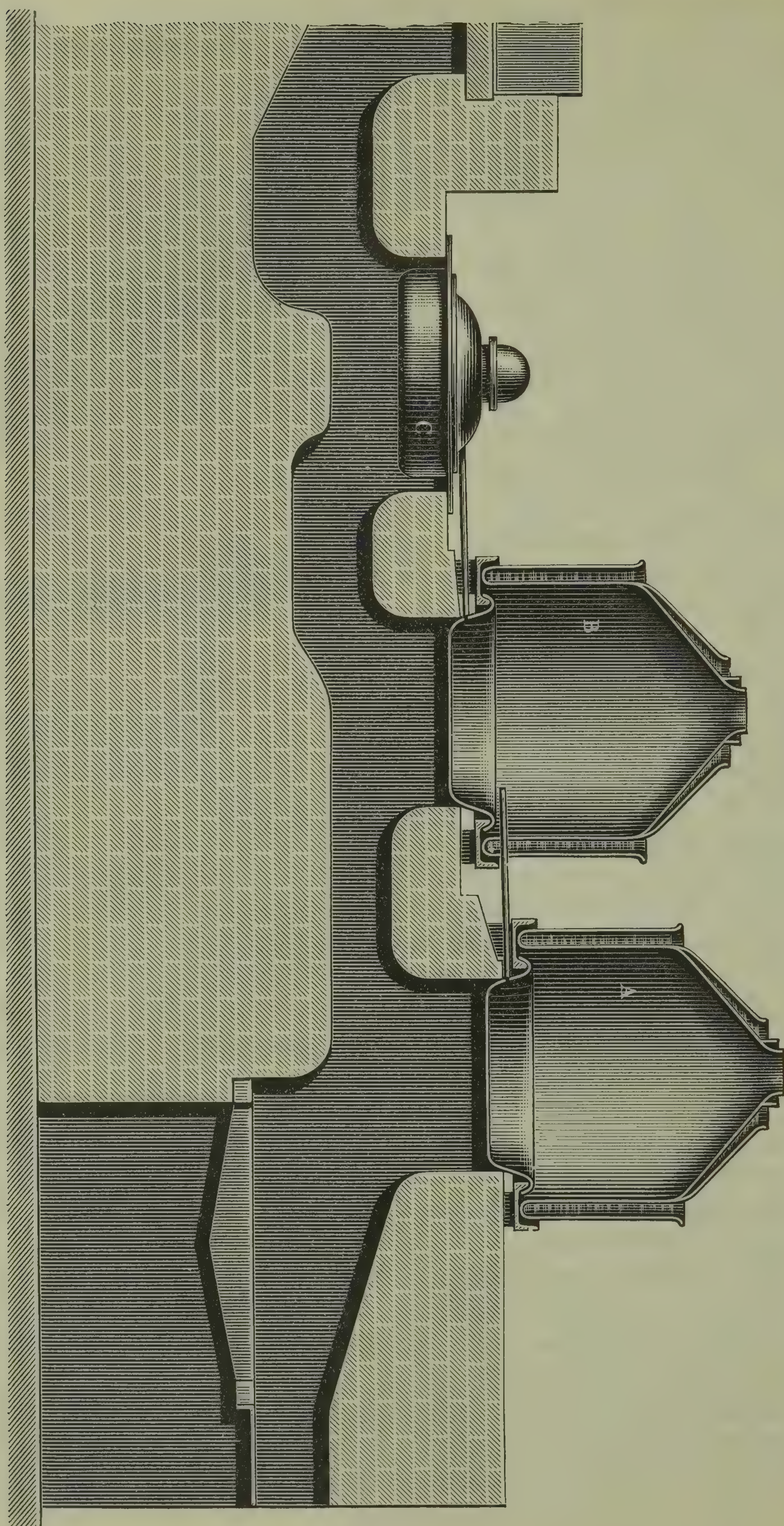
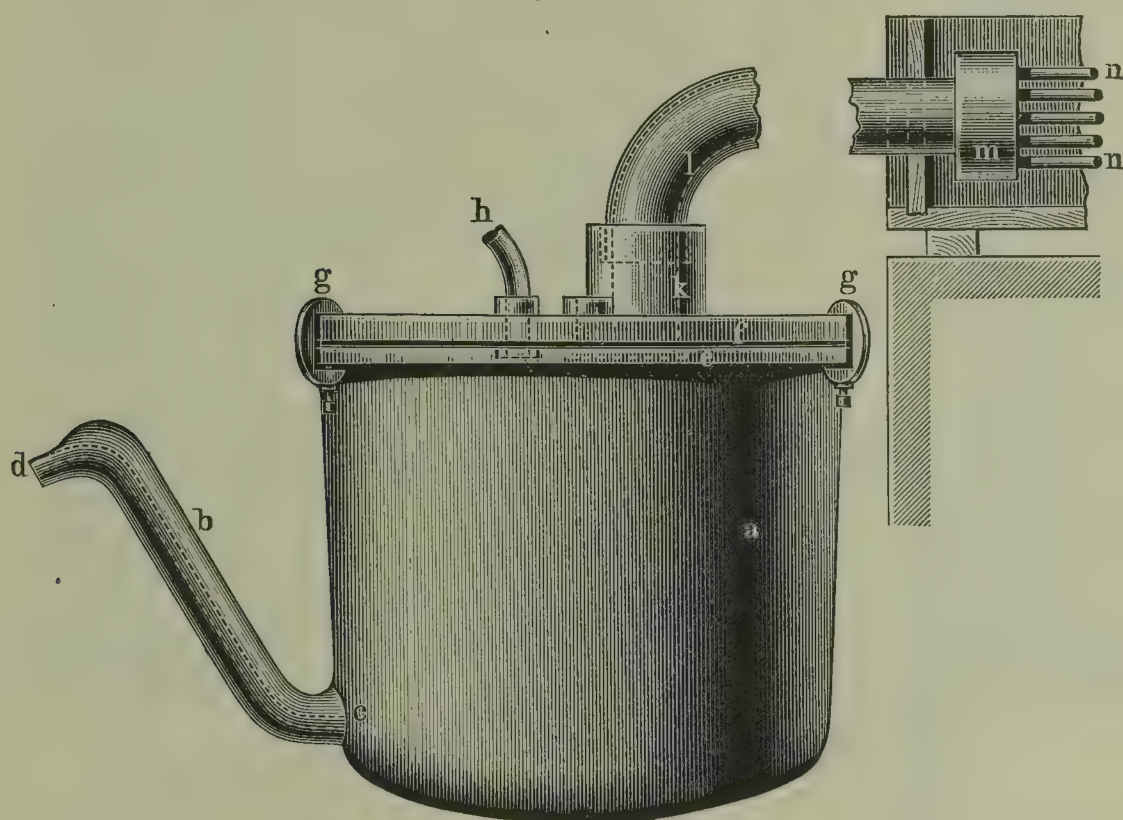


Fig. 417.

18,8 kg; das Gußeisen wiegt 250 kg. Der Platinverbrauch ist unter 0,15 g pro Ton konzentrierter Säure. Wenn man die Säure unter 95 bis 96 Proz. hält, so greift sie das Gußeisen stark an und wird trübe.

Im 28. Report on Alkali etc. Works, p. 55 erwähnt der englische Sodainspektor ein Verfahren von Graham, bei dem die Konzentration in gußeisernen Schalen in kontinuierlicher Weise vorgenommen wird (anscheinend ähnlich wie bei Négrier, S. 749). Es zeigte sich dabei, daß heiße Schwefelsäure in dünnen Schichten bei der Berührung mit gußeisernen Oberflächen in der Nähe der höchsten Konzentration starke Neigung zur Dissoziation (in SO_3 und H_2O) und Verflüchtigung hat, so daß bei einem gewissen Punkte die Säure um so weniger H_2SO_4 zeigt, je länger und intensiver sie erhitzt worden ist. Diese Dissoziation hängt aber jedenfalls nicht mit der Dünnheit der Schicht, sondern mit der Berührung mit dem, im Verhältnis zu den dünnen Platin-

Fig. 418.

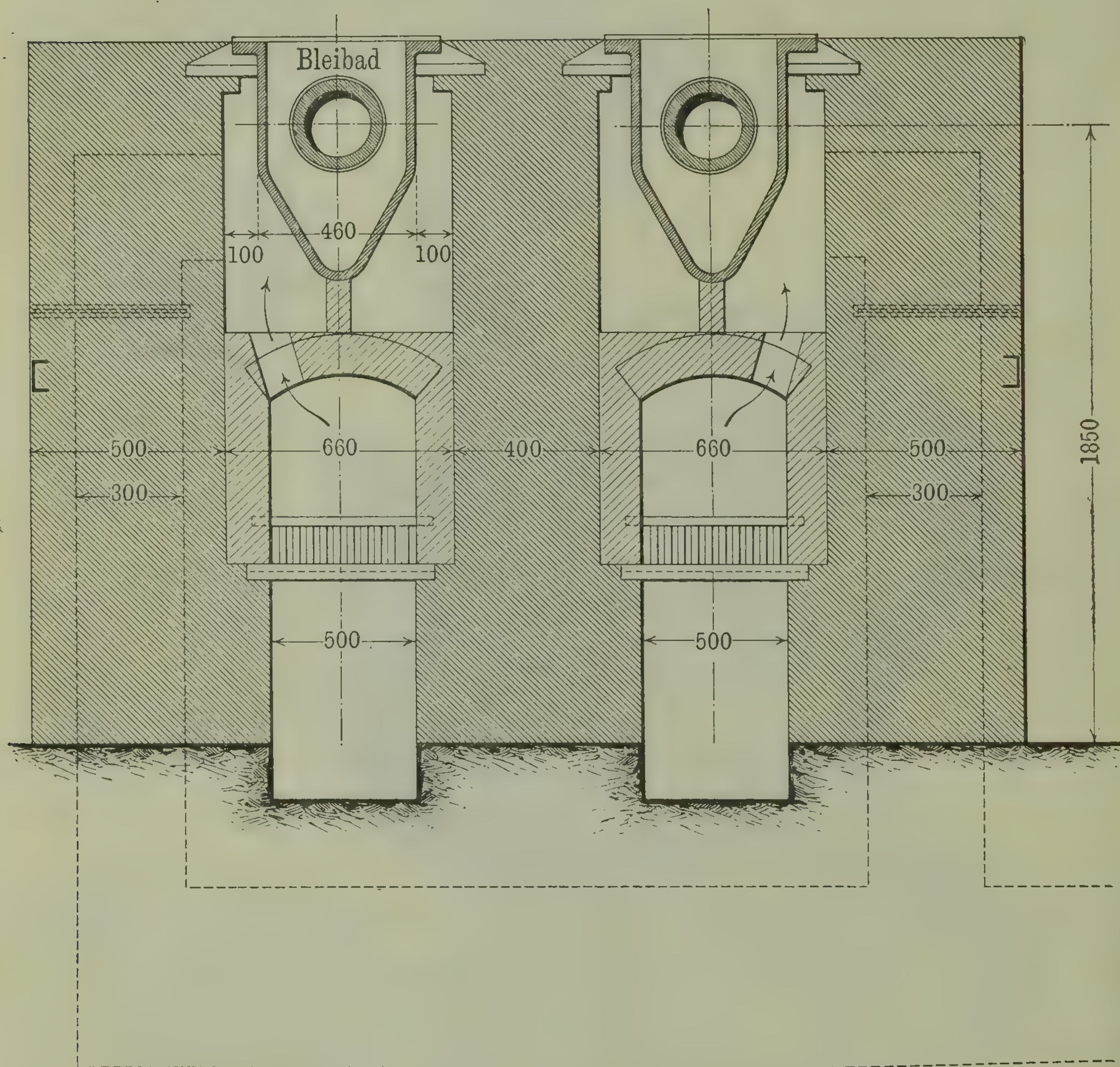


blasen sehr hoch erhitzten Eisen zusammen. Wenn einmal die Dissoziation in SO_3 und H_2O eingetreten ist, so ist die Wiedervereinigung dieser Körper zu H_2SO_4 nicht ganz leicht irgend vollständig zu erreichen, außer durch längere und innige Berührung. [Aus dieser, übrigens nicht neuen Beobachtung ergibt sich, warum es vorteilhaft ist, bei stufenweise angeordneten Apparaten die Flamme nicht im Gegenstrome zur Säure, sondern in derselben Richtung gehen zu lassen, trotz der scheinbar rationellen Art der Flammenführung; vergl. S. 720 u. 771.]

Die Clayton Aniline Co. (Deutsch. Pat. Nr. 123609) verwendet Gußeisenkessel in der Art, daß die verdünnte Säure in die Mitte der Oberfläche von konzentrierter Säure (nicht unter 90 bis 93 Proz. H_2SO_4) einlaufen gelassen wird, wobei man stets unten soviel konzentrierte Säure abzieht, daß das Niveau konstant bleibt. Wir sehen dies aus Fig. 418, wo der Kessel *a* ein Abzugsrohr *b* besitzt, das nahe am Boden bei *c* abgeht und bei *d*

die Säure auf passender Höhe abgibt. Auf dem Flansch *e* ist der Deckel *f* durch Schraubenklemmen *g g* und passenden Kitt befestigt. Durch den Hals *h* wird die frische Säure eingeführt; durch Hals *k* und Rohr *l* entweichen die Dämpfe, die in der Kammer *m* und den Kühlröhren *n n* kondensiert werden. In einem anderen Tubulus ist ein Thermometer angebracht. Man beginnt damit, den Kessel *a* mit Säure von 90 bis 93 Proz. zu füllen, die man zum Kochen bringt, worauf man verdünnte Säure einlaufen läßt, in dem Grade, daß das Niveau vermittelst Auslaufens bei *d* immer konstant bleibt, während die Dämpfe bei *l* entweichen. [Ein ganz ähnliches Verfahren

Fig. 419.



ist schon 1882 in dem amerikanischen Patente von Gridley, Nr. 265 495, beschrieben.] Zur Kondensation der Säuredämpfe verwendet dieselbe Firma nach Engl. Pat. Nr. 788, 1902 einen mit verdünnter Säure berieselten Apparat nach Art des Keßlerschen Rekuperators (siehe später).

G. Krell in Küsten-Bruchhausen (D. P. 83 540 und 108 532) nimmt die Konzentration in einem Gußeisenrohre vor, das in einem Bade von geschmolzenem Blei völlig eingetaucht ist. Um die Stellen, wo das Rohr in das Bleibad ein- und austritt, zu dichten, wird dort eine Wasserkühlung angebracht, die das Blei zum Erstarren bringt und es dadurch gegenüber dem im Innern

befindlichen Blei dicht hält. Dieses System ist in den mir von Herrn Krell gütigst zur Verfügung gestellten Zeichnungen, Fig. 419 bis 421, deutlich gezeigt. Ein solches Eisenrohr, das 80 bis 90 Mark kostet, leistet 300 bis

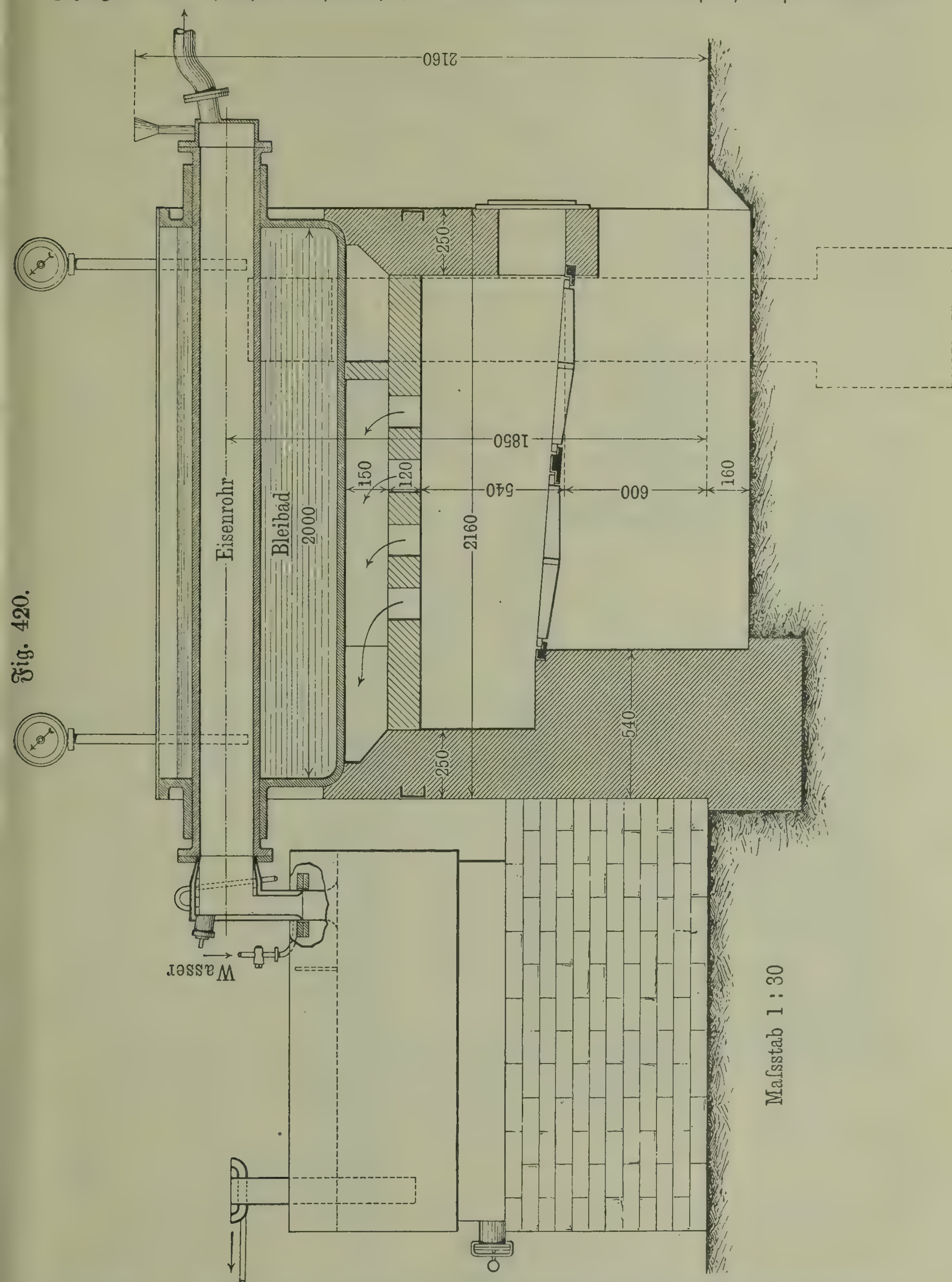


Fig. 420.

500 Tons 92- bis 93 proz. Säure, je nach der Konzentration der Einlaufsäure. Der Verschleiß der gekühlten Bleiteile ist sehr gering. Der kontinuierliche Betrieb mit einer Leistung bis zu 15 Tons in Tag- und Nachtschicht braucht

nur eine Arbeitskraft. Für Auswechselung eines Rohres genügen sechs Stunden. Die Reinigung des Rohres läßt sich größtenteils ohne Störung des Betriebes besorgen; nur alle ein bis drei Wochen, je nach der Art der Ausscheidungen, ist

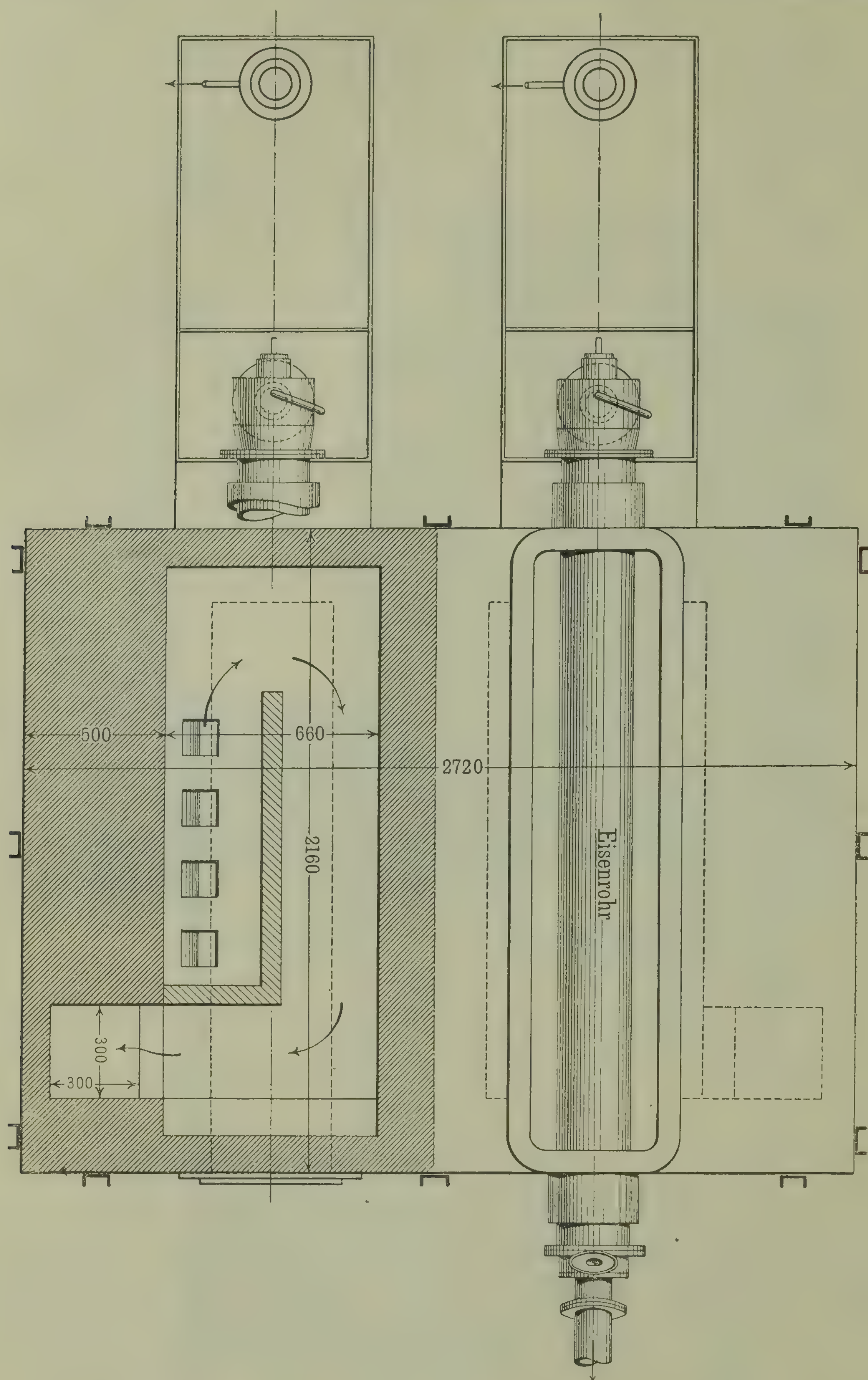


Fig. 421.

eine größere Reinigung erforderlich, die eine halbe Schicht Stillstand verursacht. Ein Apparat von 5 Tons Tagesleistung braucht 12 qm Grundfläche für Ofen und Kühlvorrichtungen, und kostet ohne Gebäude, Rohrleitungen und Blei-

füllung 3000 Mk., wozu für Lizenz und alle Anleitungen noch 5000 Mk. kommen. Das System eignet sich sehr gut zur Konzentration von Gloversäure auf 92 bis 93 Proz., aber auch für 97 Proz., wobei zwei Eisenrohre mit 5000 Mk. Anlagekosten in Anwendung kommen. Auch für Abfallsäuren ist es sehr gut; diese klären sich nach mehreren Tagen, behalten aber je nach Ursprung der Säure mehr oder weniger gelbe Farbe. 1902 waren solche Apparate seit zwei Jahren im Betrieb in Bruchhausen selbst, dann in Ehrenfeld, Einergraben, Elberfeld und Szodula (Polen).

M. Liebig (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 184) spricht sich über dieses Verfahren sehr günstig aus. Er beziffert die Anlagekosten eines Krellschen Apparates für 7500 kg Handelssäure von 66° B. einschließlich der Hilfsapparate für Vorkonzentration, Feuerung, Verankerung und Lizenzgebühr auf 10000 Mk.

Das folgende Verfahren bezweckt eine Verbindung der Konzentration der Säure mit ihrer Reinigung von Eisen und Arsen. Menzies (Engl. Pat. Nr. 3230, 1883) behauptet, daß höchst konzentrierte Schwefelsäure nur Spuren von Eisen und Arsen gelöst halten kann, wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist. Um also etwa vorhandene As_2O_3 zu As_2O_5 zu oxydieren, setzt er Salpetersäure zu und kocht die Säure in einer Gußeisenretorte, deren Boden nicht vom Feuer berührt ist, bis die überdestillierende Säure etwa 60° B. stark ist. Nun zieht man das Feuer aus, läßt die Säure absitzen und zieht $^2/_3$ oder $^3/_4$ der klaren Säure ab. Diese ist farblos, frei von Eisen und Arsen [?] und 3 bis 4 Proz. stärker als gewöhnliche 66 grädige Säure (= 84° D.). In die in der Retorte zurückgebliebene Säure läßt man frische, mit Salpetersäure behandelte in der Art laufen, daß die Stärke nie unter diejenige fällt, bei welcher das Eisen angegriffen wird. Nach den in den englischen amtlichen Berichten für 1883 (20. Report on the Alkali Acts, p. 45) gegebenen Analysen soll die konzentrierte Säure nur enthalten: 0,006 bis 0,022 Proz. Fe, 0,013 bis 0,015 Proz. As, 0,011 bis 0,024 Proz. N_2O_3. Der am Boden der Retorte abgesetzte Niederschlag enthalte 50 SO_3, 20 As_2O_5, 28,2 Fe_2O_3, 1,8 Unlösliches u. s. w. Gerade aus diesen Analysen ergibt es sich, daß die Abscheidung des Arsens durch dieses Verfahren keineswegs vollständig ist. Menzies glaubt, daß Säure von 58° B. auch in der Hitze nicht auf Gußeisen wirke; aber dies ist ein großer Irrtum, und in der Praxis muß sich sehr viel Eisen aufgelöst haben, welches natürlich in einem späteren Stadium des Prozesses wieder als wasserfreies Ferrisulfat ausfiel.

Fisher, Hall & Moore (Engl. Pat. 27376, 1898) lassen die Säure durch ein langes Gußeisenrohr laufen, das von außen geheizt ist, und erreichen dadurch kontinuierliche Arbeit.

P. Kestner (D. R.-P. Nr. 121339) konzentriert und hebt Schwefelsäure zu gleicher Zeit, indem er sie in einem Rohre erhitzt, in dem die aufsteigenden Gasblasen die Säure im senkrechten Teile des Rohres in die Höhe treiben.

Diejenigen Apparate, bei denen Gußeisengefäße mit Benutzung des Vakuums zur Konzentration der Schwefelsäure angewendet werden, sind weiter unten beschrieben.

Konzentration in Schmiedeisen. Tate (a. a. O.) hat von einer alten Teerblase aus 3/8 zölligem Blech gehört, sechs Fuß weit und vier Fuß hoch, in der seit mehreren Jahren ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,75 auf 1,838 konzentriert werde, unter Wiedergewinnung der Salpetersäure. [Vielleicht hat die frühere Benutzung zur Teerdestillation einen schützenden, kohligen Überzug hervorgebracht.]

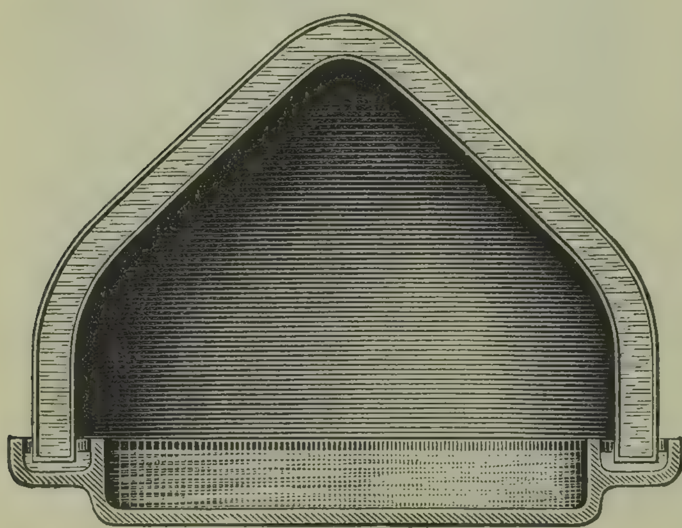
Nach Mitteilung von G. E. Davis sind die Kosten der Konzentration in Eisen ein wenig niedriger als in Glas, aber die Säure war stets gefärbt, obwohl das meiste Eisen sich beim Abkühlen als Ferrisulfat ausschied. Über den Angriff der Säure auf Eisen vergl. S. 171. Nach Föhr (Fischers Jahresber. 1886, S. 295) soll das für diesen Zweck benutzte Gußeisen viel chemisch gebundenen Kohlenstoff und wenig Graphit enthalten (umgekehrt wie beim Gebrauche für alkalische Schmelzen).

Nach dem 38. Alkali Report, p. 19 wird bei völligem Abschlusse des Raumes oberhalb der Säure von der Luft sehr wenig SO_2 gebildet; die entweichenden Dämpfe enthalten kein SO_3 in der so schwer kondensierbaren Nebel- oder „Bläschenform" (S. 659, 716, 756) und lassen sich daher leicht behandeln.

Wiedergewinnung von starker Schwefelsäure aus Abfallsäuren (Säureteer).

Für diesen Zweck dienen meist Gußeisenkessel, meist mit Vorschaltung von Bleipfannen, da diese Säuren fast immer Krusten ausscheiden, welche zur schnellen Zerstörung von Platinapparaten führen. Die unvermeidliche Verunreinigung durch Eisen ist hier nicht wesentlich, da man die wiedergewonnene Säure doch von neuem zur Reinigung von Mineralölen u. s. w. verwendet.

Fig. 422.



Nebenstehender Apparat dient nach meiner Beobachtung in Amerika zur Konzentration der aus der Petroleumreinigungssäure regenerierten Säure. Man verdünnt die Reinigungssäure mit Wasser, worauf der meiste Teer sich abscheidet und abgeschöpft werden kann (schon 1869 von Fales in den Ver. Staaten als Nr. 97182 patentiert). Die dünne Säure wird zunächst in Bleipfannen konzentriert, zuerst mit Unterfeuer, dann mit Oberfeuer, angeblich bis sie 64° nach dem amerikanischen Aräometer (S. 147, 148) erreicht [?]. Die letzte Konzentration erfolgt in Gußeisenpfannen mit Bleihüten. Die Pfannen, von denen je zwei terrassenförmig zusammen arbeiten, sind 0,6 × 1,2 m im Grundriß und 0,15 m tief. Der Rand ist als Rinne geformt und mit Blei gefüttert; in diesen hydraulischen Verschluß taucht ein

dachförmiger, doppelwandiger Bleihut, durch welchen, wie bei Faure und Keßlers Apparat, Wasser beständig fließt. Alle Verbindungen sind mit Asbestkitt gemacht. Das Prinzip dieses Apparates ist in der Skizze Fig. 422 gezeigt.

Wedge (Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, p. 345) beschreibt das gewöhnliche Verfahren zur Aufarbeitung von Säureteer aus Petroleumraffinerien. Dieser Teer enthält etwa 45 Proz. Öle, worin der größte Teil durch Verdünnung der Masse auf 35° B. abgeschieden und unter dem Namen „Säureöl“ als Brennmaterial verwendet wird. Die davon getrennte schwache Säure enthält immer noch 1 bis 2 Proz. Öl. Sie wird in einer flachen, mit Hut versehenen Bleipfanne mittels einer geschlossenen Bleischlange auf 110° erhitzt, wobei sich ein wenig SO_2 bildet, und kommt dann in eine Batterie von drei flachen Bleipfannen, $1,8 \times 13,7$ m Querschnitt und 0,3 m tief, mit Gewölben überdeckt und von oben gefeuert („schwache Säurepfannen“). Hier kommt sie auf 56° B. und 166° C., wobei etwas SO_2 und SO_3 entweicht (die Gase zeigen 2,85 g SO_2 und 2,11 g SO_3 pro Kubikmeter), und geht nun in zwei Bleipfannen derselben Größe und schließlich in zwei Eisenkessel von $0,9 \times 2,13$ m Querschnitt und 0,23 m Tiefe. Die Bleipfannen sind ebenfalls mit Oberfeuerung versehen. Aus diesen „starken Säurepfannen“ kommt die Säure mit 230° C. und 66° B. = $92^1/_2$ Proz. H_2SO_4. Die Gase zeigten 66 g SO_2 und 11,3 g SO_3 pro Kubikmeter. Der Gesamtverlust betrug 25 Proz. der Säure, wovon der größte Teil (91 Proz. des Ganzen) während der Konzentration von 56 bis 66° B. entsteht und allein 86 Proz. des Verlustes von der Einwirkung des Öles auf die Schwefelsäure herstammt. Infolge der Anwendung von Oberfeuer kann man die dabei entstehende SO_2 nicht ausnützen. Nach der Berechnung würde 1 Tl. der im Öle enthaltenen Kohlenwasserstoffe 20,88 Tle. Säure von $92^1/_2$ Proz. zerstören.

Die Behandlung von Säureteer in eisernen Vakuumretorten wird später beschrieben werden.

Hartmann (Chem.-Ztg. 1899, S. 147) konzentriert Abfallsäuren von Nitrierungsprozessen bis zu 61° B. in sechs Bleipfannen. Die Säure, die dann eine Temperatur von 145 bis 150° hat, geht dann in einen kleinen eisernen Vorkessel mit Bleihut und Kamin zur Wegführung der (hier noch sehr wenig Schwefelsäure enthaltenden) Dämpfe. Hier kommt sie auf 180° C. und 63,5 bis 64° B. und läuft nun in zwei Gußeisenkessel mit Gußeisendeckel, der eine über dem anderen aufgestellt, aus denen sie mit 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 abläuft. Jeder dieser beiden Kessel hat seine eigene Feuerung und die Abhitze dient zur Heizung der Bleipfannen. Zur Herstellung von $5^1/_2$ bis 6 Tons starker Säure in 24 Stunden wiegt der Vorkessel etwa 1200 kg, die beiden bedeckten Kessel mit Zubehör etwa 7500 kg. Der Kohlenverbrauch beträgt 20 Proz. Der kleine Kessel dauert drei bis vier Monate, der obere der großen Kessel sechs bis neun Monate, der untere zwölf Monate und darüber. Der Guß sollte aus hartem Metall und blasenfrei sein; die beiden großen Kessel müssen völlig vom Feuer umgeben sein. Der Verschleiß der Gußstücke macht 2 Mk. Kosten pro Ton starker Säure. Die Kosten der ganzen Einrichtung mit allen Nebenapparaten betragen etwa 15 000 Mk.

Natürlich würden Platinretorten bei der Konzentration von solchen Abfallsäuren auf 97 bis 98 Proz. ganz enorm leiden.

Benker hat seinen S. 752 beschriebenen Porzellanschalenapparat auch für Regeneration von Abfallsäuren gebraucht, und zwar von der Petroleumraffinerie, sowie auch von Nitroglycerin und Nitrocellulose. Im ersten Falle verliert man etwa 40 Proz. bei der Operation; die Säure ist schwarz von ausgeschiedenem Graphit, gibt aber ein wasserhelles Petroleum. Bei den Nitriersäuren fällt die regenerierte Säure schwach gelblich aus, aber durchaus brauchbar für Wiederverwendung.

Waring und Breckenbridge (U. S. Pat. Nr. 643578 von 1900) behandeln den Säureteer zu seiner Reinigung mit 4 Proz. $NaNO_3$ bei 15 bis 82° C. Schon 1 Proz. $NaNO_3$ genügt zur Zerstörung des unangenehmen Geruches.

Ostreijko (Chem. Ztg. Report. 1902, S. 360) will durch Zusatz einer von ihm erfundenen Art von Kohle eine ganz farblose Säure aus Säureester gewinnen.

Gußeisenapparate mit Schutz durch Email oder auf anderem Wege.

Die Annahme liegt nahe, daß emailliertes Eisen sich zur Konzentration von Schwefelsäure besser als rohes eignen würde. In der Tat hat Roder (Dingl. polyt. Journ. **61**, 397) schon sehr früh emaillierte, gußeiserne Kessel vorgeschlagen und ein eigenes Email dafür angegeben; man soll 1 Tl. fein gepulverten gebrannten Alaun, 4 Tle. Mennige und 2 Tle. reine Kieselsäure zusammenschmelzen, die Schmelze in Wasser ablöschen, trocknen, pulvern, davon 15 Tle. mit 20 Tln. reiner Kieselsäure und 3 Tln. Zinnasche innig mengen, mit Terpentinöl abreiben, die Massen mit einem weichen Haarpinsel in den blanken, glatt ausgedrehten Kesseln auftragen und dies drei- bis viermal wiederholen, indem man immer den vorigen Anstrich trocknen läßt. Dann folgt das Einbrennen wie gewöhnlich. Auch das beste Email wird aber sicher der kochenden Schwefelsäure und der ungleichen Ausdehnung und Zusammenziehung von Eisen und Email bei den großen hier vorkommenden Temperaturdifferenzen nur kurze Zeit widerstehen, und Roders Vorschlag hat auch wirklich keinen Erfolg gehabt.

Nach Tate (a. a. O., vergl. S. 672) ist 1883 von West eine kontinuierlich arbeitende Eisenretorte mit Email- oder Porzellanfutter konstruiert worden; über den Erfolg ist nichts bekannt. Neuerdings hat Dyson in Manchester eine Kaskadenbatterie von 18 Eisenkesseln mit besonderem Email eingeführt, mit der man wöchentlich 21 Tonnen Säure herstellen könne. Kosten des Apparates 5000 Mk.; Koksverbrauch 300 kg pro Tonne. Nach Chem. Trade Journ. **17**, 339 kann man in einem Apparate in 43 Tagen 100 Tonnen starke Säure aus Kammersäure von 1,5 spez. Gew. mit Aufwand von 23¼ Tonnen Gaskoks und etwa 400 Mk. Arbeitslohn machen. Dieser Apparat ist in den englischen Patenten Nr. 17699, 1893 und Nr. 27769, 1896 be-

schrieben. Die einzelnen Gefäße sind durch doppelt U-förmige Heber miteinander verbunden, welche die Säure aus dem Boden jedes Gefäßes in den Oberteil des nächst unteren befördern. Im Jahre 1902 waren verschiedene der Dysonschen Batterien in England im Betrieb.

Seckendorff (Wagners Jahresber. f. 1855, S. 56) schlug vor, die Schwefelsäure in allseitig vom Feuer umspülten eisernen Retorten mit flachem Boden zu konzentrieren, welche mit Bleisulfat, Sand oder Gips gefüllt sind; Kammersäure wird bis zur Breikonsistenz eingefüllt und dann gefeuert; der Wasserdampf geht in die Kammern; die später erscheinende konzentrierte Säure wird in Glas- oder Tongefäßen aufgefangen, und soll sehr rein, eisenfrei und ganz konzentriert (wie aus Platin) sein; auch werde die Eisenretorte sehr wenig angegriffen. Obiger Vorschlag ist wohl nirgends ausgeführt worden.

J. Grindley (Amer. Pat. Nr. 265 495, Engl. Pat. Nr. 4709, 1882) verwendet Eisenpfannen, welche an der Oberkante durch einen Asbestzement gegen die Wirkung der Säure geschützt sind. Die Pfanne wird mit 66 grädiger Säure aufgefüllt und in der Art nachgespeist, daß die Konzentration nie unter 65° B. fällt, bei welcher Stärke sie nach seiner Annahme nicht angegriffen wird.

Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 15 639) gibt an, daß beim Erhitzen eines Gemisches von pyroschwefelsaurem Alkali mit konzentrierter Schwefelsäure in Eisengefäßen sich eine Kruste von Schwefeleisen bilde, welche das Eisen bei der Destillation schütze, solange Pyrosulfat in dem Gefäße sei.

Hartmann (Engl. Pat. Nr. 2839, 1879) schlug vor, die Säure mit Eisensalzen zu sättigen, welche sich bei der Konzentration wieder ausscheiden und das Eisen der Pfanne selbst schützen sollen. [Dieses Verfahren scheint keinerlei Erfolg zu haben.]

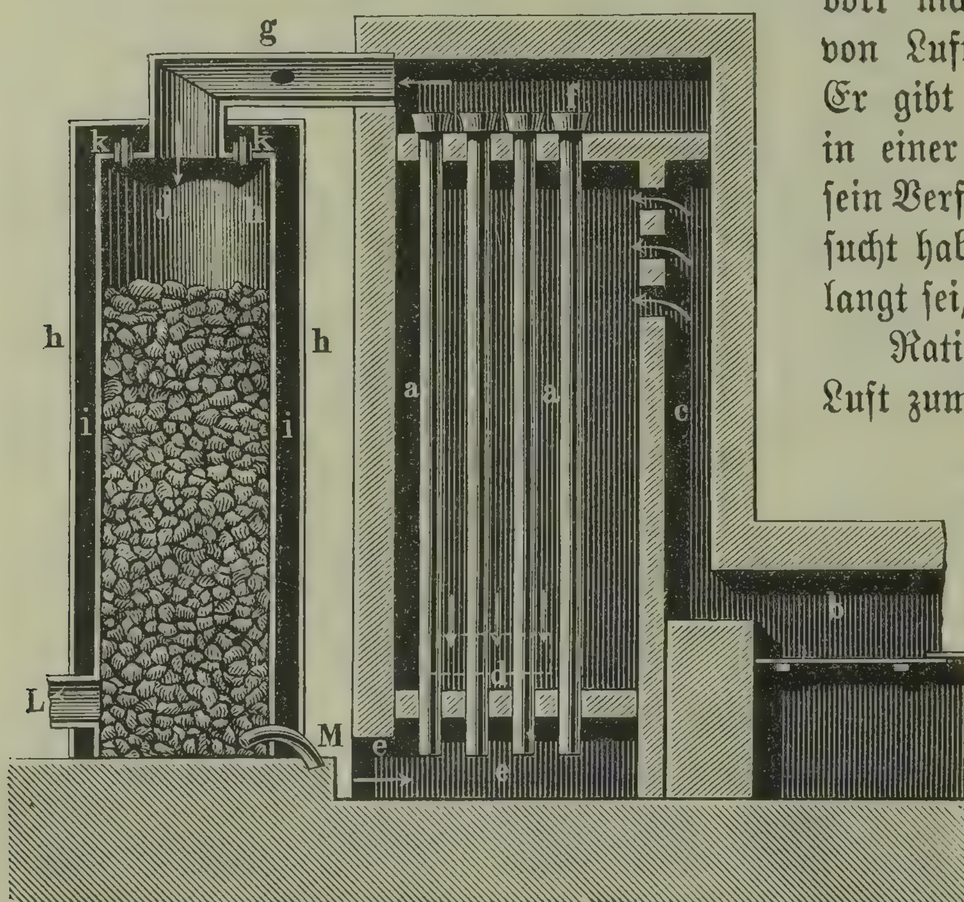
Flanagan (Engl. Pat. Nr. 3530, 1901) verwendet emaillierte Gußpfannen mit wassergekühlten Bleihauben, terrassenweise aufgestellt (wo bleibt da das Neue?).

Konzentration durch einen heißen Luftstrom.

Das von Stoddart vorgeschlagene Verfahren: durch die in einer Bleipfanne auf 150° erwärmte Säure einen Strom Luft von gewöhnlicher Temperatur durchzublasen (Chem. News **23**, 167; Dingl. polyt. Journ. 1871, **200**, 419), wobei man Säure bis 1,7 spez. Gew. erhalten soll; oder bei 260°, wobei man gar ganz konzentrierte Säure erhalten soll, ist praktisch wohl noch nie im Großen versucht, oder jedenfalls bald wieder aufgegeben worden. Bode (Dingl. polyt. Journ. **201**, 45) kritisiert dasselbe ausführlich, in der Meinung, daß es im Großen ausgeführt werde, aber noch viel zu milde; es ist gar nicht abzusehen, was für ein Vorteil durch den Luftstrom von gewöhnlicher Temperatur erreicht werden soll, dessen abkühlende Wirkung weit mehr schadet, als die Fortführung von Dämpfen nützt, welche durch Oberfeuer viel besser erreicht wird, von dem Verspritzen gar nicht zu reden. Daß das Blei bei 260° nicht lange aushalten würde, ist allbekannt. Galletly (Chem. News **24**, 106) billigt zwar das, von ihm unabhängig von Stoddart angewendete Prinzip,

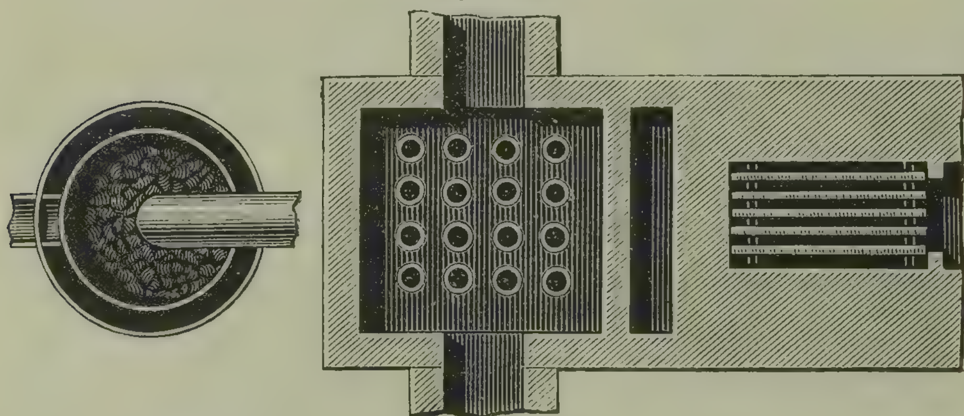
ist aber aufrichtig genug, anzuführen, daß er nur mit einem 50 × 30 cm großen Bleikasten gearbeitet habe, worin er aus Säure von 1,745 spez. Gew. $22^1/_2$ Liter Säure von 1,830 machte, indem er bei 205° C. eine Stunde lang Luft durchblies, und zwar 0,568 cbm (roh gemessen). Dabei entwich natürlich viel Säure (11,2 Proz.), welche man nicht, wie er es will, in den Kammern wieder gewinnen kann, da man dort nicht die große Menge von Luft gebrauchen könnte. Er gibt auch zu, daß man in einer Fabrik in Glasgow sein Verfahren im Großen versucht habe und nicht dazu gelangt sei, es mit Erfolg zu tun.

Fig. 423.



Rationeller ist es, heiße Luft zum Durchblasen zu nehmen. Gossage (Patent von 1850, Hofmanns Report of the Juries 1862, p. 17; Muspratts Chemistry 2, 1047; Muspratt-Stohmanns Chemie, 3. Aufl., **6**, 344) läßt die Säure in einer mit Kieselsteinen gefüllten Kammer einem heißen Luftstrome begegnen. Sein Apparat besteht aus zwei Teilen (Fig. 423 u. 424), wovon einer zur Erhitzung der Luft, der andere zur Verdampfung dient. Zu dem ersten Zwecke dienen 16 eiserne Röhren *a a*, unten und oben offen, und rings von den Flammen des Feuers in *b*, das durch den Zug *c* hineingelangt, umspült. Das Feuer geht in der Richtung der Pfeile abwärts und entweicht durch *d* in den Schornstein. Die kalte Luft tritt durch ein Gewölbe *e* in die Röhren *a a* unten ein und, stark erhitzt, bei *f* aus, und gelangt durch *g* in den Konzentrationsapparat. Dieser besteht aus zwei konzentrischen Cylindern *h h* aus 13 mm starkem Blei, welche einen Zwischenraum *i i* zwischen sich lassen. Am Boden sind sie auf einer Bleiplatte festgelötet. Der innere Cylinder ist oben verschlossen und nur in der Mitte durch das Rohr *j* durchbrochen. Der

Fig. 424.



innere Raum ist mit Kieseln gefüllt. Nachdem die eisernen Röhren zum Rotglühen erhitzt sind, läßt man die zu konzentrierende Säure auf den Deckel des inneren Cylinders laufen; sie füllt zuerst den Raum zwischen beiden Cylindern und fließt dann durch die mit Schalen lose bedeckten Röhren *kk* in den inneren Cylinder, wo sie sich über die Kiesel ausbreitet. Die heiße Luft, welche durch *gj* eintritt, und in unmittelbarer Berührung mit der Schwefelsäure steht, verstärkt letztere schnell; mit Wasserdampf (und Säure) beladen, geht die Luft durch *L* in den Schornstein. Die Säure wird immer konzentrierter, je weiter sie nach unten gelangt, und bei richtigem Verhältnisse zwischen der Temperatur der Luft und dem Zuflusse der Säure kann man letztere ganz konzentriert durch das Rohr *M* abziehen. Der Raum *ii* hat den Vorteil, die Schwefelsäure vorzuwärmen und zugleich die Überhitzung des Bleicylinders zu vermeiden. — Dieser Apparat ist nie praktisch geworden; seine Fehler sind folgende: Die Luft muß bis beinahe zum Rotglühen erhitzt werden, und dabei schmilzt das obere Bleirohr immer ab; die mit Wasserdämpfen beladene Luft macht denselben Weg wie die Säure, und gibt daher ihre Dämpfe wieder an letztere ab, wenn sie konzentrierter wird; auch verliert man sämtliche durch die heiße Luft verdampfende Schwefelsäure zugleich mit ihr im Kamine. Obwohl einige dieser Fehler durch veränderte Konstruktionen sich vermeiden ließen, so hat man doch nie gehört, daß eine solche je in praktischen Betrieb gekommen wäre.

Gossages Verfahren mit erhitzter Luft ist von Cotelle noch einmal, ohne alle Zusätze, „erfunden" worden (Journ. de Pharm. et de Chim., Juli 1869; Chem. News **20**, 107).

Gridley (Amer. Pat. Nr. 240 248 von 1881) erhitzt die Säure in dünnen Schichten von unten, unter Darüberleiten eines Stromes von heißer Luft oder Dampf.

S. T. McDougall (Amer. Pat. Nr. 289 293) verwendet einen von außen geheizten Turm, im Inneren mit Schalen gefüllt, über welche Säure herabfließt, während heiße Luft in dem Turme aufsteigt (vergl. Nobels Patent, S. 756).

Ähnlich im Prinzip, aber im einzelnen sehr abweichend, ist der von dem Internationalen Vakuum-Eismaschinenverein patentierte Heißluft-Konzentrationsapparat (Deutsch. Pat. Nr. 33 172). Er scheint sich nicht bewährt zu haben, da dieselbe Firma ein Jahr später ein Patent (Nr. 38 015) für einen ganz und gar verschiedenen, mit Dampf arbeitenden Apparat erhalten hat, welcher schon S. 732 erwähnt worden ist.

Finch (Engl. Pat. Nr. 2207, 1886) verbindet einen Abdampfofen mit zwei mit säurebeständigem Material gefüllten Türmen. Die Ofensohle wird durch einen Bleitrog gebildet, welcher mit Asbestgewebe und darüber mit Quarzziegeln gefüttert ist. Die Ofendecke ist aus Quarzziegeln gewölbt und außen mit Blei überzogen. Die dünne Säure geht zuerst durch die Türme und dann in den Ofen; die Feuergase streichen in entgegengesetzter Richtung. [Es ist sehr unwahrscheinlich, daß ein solcher Apparat irgend längere Zeit aushalten könnte.]

Fontenille (Deutsch. Pat. Nr. 37713) läßt heiße Luft durch ein mit Löchern versehenes Rohr auf den Boden eines mit Schwefelsäure gefüllten Gefäßes ausströmen; die Dämpfe gehen im Zickzack über einige Platten, über die die frische Säure herabfließt. (Dieser übrigens bisher noch nirgends ausgeführte Vorschlag ist viel zu wenig konstruktiv ausgebildet, um etwas nützen zu können, und jedenfalls wird dabei die Hitze sehr unvollkommen ausgenützt.)

Falding (Engl. Pat. Nr. 17602, 1893; Deutsch. Pat. Nr. 76691) umgibt die Schwefelkiesöfen mit Hohlziegeln, durch die die durchstreichende Luft erwärmt und nach Belieben unter den Rosten des Ofens eingeführt wird. Die heißen Röstgase werden zur Konzentration von Schwefelsäure benutzt, indem man sie zuerst in einen kleinen, aus besonders feuer- und säurebeständigem Material [Volviclava] und einem von diesem etwas abstehenden Bleimantel erbauten Turm führt, der zwischen den Kiesöfen und dem Gloverturm steht, und der die vom Gloverturm kommende Säure empfängt, um sie bis 66° B. zu konzentrieren. Aus diesem Zwischenturm gehen dann die Röstgase in den Gloverturm, und dann in die Kammern.

Natürlich ist die nach diesem Verfahren erhaltene Säure nicht rein. Um reine Säure herzustellen, geht man im ersten Turme nur bis 71,08 Proz. SO_3 und läßt dann die Säure durch ein Platinrohr in eiserne Kessel der auf S. 791 gezeigten Art laufen, wobei sehr reine Säure von 76,33 Proz. SO_3 überdestilliert und unreine Säure von 79,18 bis 80,00 Proz. SO_3 (97 bis 98 Proz. H_2SO_4) mit einem Schlamm von Ferrisulfat und Arsenik zurückbleibt. Falding verwendet mithin einfach einen mit besonderer Sorgfalt hergestellten Gloverturm, um darin Säure von größerer Konzentration (bis 90 Proz. H_2SO_4) als sonst in diesem Turm herzustellen, aber sein Verfahren hat kaum viel Anwendung gefunden.

Das Prinzip, die Konzentration der Schwefelsäure durch heiße Luft zu bewerkstelligen, ist schließlich doch durch die Erfindung von L. Keßler in Clermont-Ferrand (Engl. Pat. Nr. 19215, 1891; andere Patente 1891 und 1892, D. R.-P. Nr. 69216) in zufriedenstellender Weise durchgeführt worden. Die folgenden Mitteilungen beruhen teils auf den von mir darüber gemachten Angaben des Erfinders (dessen Güte ich auch die folgenden Zeichnungen verdanke, die den Apparat ungleich besser als die den Patenten beigefügten verdeutlichen), teils auf meinen persönlichen Beobachtungen in Clermont-Ferrand[1]).

Um die gestellte Aufgabe zu lösen, muß man verschiedene Bedingungen erfüllen. Man muß den heißen Luftstrom sofort in innigste Berührung mit einer genügend großen Flüssigkeitsoberfläche bringen, und dadurch seine Temperatur so schnell wie möglich ganz erheblich reduzieren, wobei selbstverständlich gleichzeitig eine entsprechend energische Konzentrationswirkung ausgeübt wird. Die Luft soll sich hierbei vollständig mit Wasser- und Säuredampf, entsprechend der

---

[1]) Die Beschreibung von Gerber im Mon. Scient. 1893, p. 366 enthält nichts Neues.

gewünschten Konzentration, sättigen. Diese Wirkung muß aber in einem Apparate vor sich gehen, der nicht nur der Wirkung der heißen Gase und der heißen Säure Widerstand leistet, sondern der auch so konstruiert ist, daß die unvermeidlich an dieser Stelle eintretenden Absätze von Sulfaten u. s. w. keine Verstopfungen hervorrufen können. Man findet bei richtiger Konstruktion, daß unter diesen Umständen die Säure weit unterhalb ihres Siedepunktes konzentriert, bezw. abgedampft wird. Um z. B. auf Säure von 95 Proz., vom Siedepunkt 284°, zu kommen, braucht in diesem Teile des Apparates die Säure nur auf einer Temperatur von 170 bis 180° gehalten zu werden; für allerkonzentrierteste Säure, vom Siedepunkte 320°, reicht 200 bis 230° aus. (Analogien für eine Verdampfung weit unterhalb des Siedepunktes einer Flüssigkeit vermittelst eines heißen Gas- oder Dampfstromes gibt es ja sehr viele.)

Um die beiden Funktionen dieses Teiles des Apparates, der in den Zeichnungen bei *c* (Fig. 425 u. 426) sichtbar ist, gleich durch seinen Namen zu bezeichnen, nennt ihn Keßler „Saturex"; er sättigt nämlich das Feuergas mit Dämpfen („saturateur") und entzieht ihnen den größten Teil ihrer Wärme (extincteur", Auslöscher). Die mit 300 bis 450° eintretenden Gase verlassen den „Saturex" auf etwa 150° abgekühlt. Da sie nun aber noch massenhaft Säuredämpfe enthalten, so läßt man sie durch einen zweiten, unmittelbar über dem „Saturex" stehenden Apparat hindurchstreichen, der als „Rekuperator" bezeichnet wird und der zugleich zur Vorwärmung der frischen Säure dient. Dieser zweite Apparat ähnelt im Prinzip durchaus einer Rektifikationskolonne für Spiritus. Von oben fließt Kammersäure ein, die zweckmäßig vorher schon dadurch etwas vorgewärmt ist, daß man sie zum Kühlen der aus dem „Saturex" abfließenden konzentrierten Säure benutzt. Diese Säure verteilt sich auf einer mit vielen Löchern versehenen Platte, gelangt durch einen Überlauf auf eine zweite Platte u. s. w. durch die fünf Platten, aus denen der Rekuperator besteht. Die mit Wasser- und Säuredampf beladene Feuerluft streicht durch die zahlreichen Löcher der Platten in die Höhe, muß aber dabei infolge der speziellen Konstruktion ganz dicht an der Flüssigkeitsoberfläche oder sogar durch die flüssige Säure hindurch streichen, was natürlich nur durch entsprechend starke Saugung am Ende des Apparates zu bewerkstelligen ist. Hier wird, da zugleich auch die Temperatur oben bis auf etwa 85° sinkt, aller Säuredampf verdichtet und verstärkt die herabfließende Säure. Dagegen findet keine nennenswerte Kondensation von Wasserdampf oder aber Bildung von solchem aus der frischen Säure statt, da für das Erstere die Temperatur noch immer zu hoch bleibt, das Letztere aber aus dem Grunde nicht eintreten kann, weil die Feuergase aus dem „Saturex" schon mit Wasserdampf gesättigt ankommen. Hierauf ist großer Wert zu legen; würde es nämlich schon in dem Rekuperator zu einer zu starken Konzentration oder gar Abdampfung der Säure kommen, so würden sich hier Absätze bilden und die Öffnungen der Platten nach kurzer Zeit verstopft werden.

Aus dem Rekuperator entweicht nun ein Strom von etwa 85° C. warmen Rauchgasen, gesättigt mit Wasserdampf, vollständig frei von Säuredampf (der ja bei dieser Temperatur nicht bestehen kann), aber doch erfüllt von Säurenebel; auch ist ein wenig Dampf von Schwefelsäureanhydrid aus dem Saturex

dabei. Man läßt dieses Gemenge durch zwei mit Koks in erbsengroßen Stückchen (vergl. unten S. 817) gefüllte, aber nicht mit Wasser und dergl. berieselte Kästen streichen, wo der Säurenebel durch die Reibung an den Koks zurückgehalten wird, mit etwas sich hier kondensierendem Wasser, das auch das SO_3 in SO_4H_2 umwandelt. Hier verdichtet sich also etwas dünne Säure, die man mit der Kammersäure durch den Rekuperator gehen lassen kann. Schließlich treten die Rauchgase nur mäßig warm und vollständig frei von Säure an die freie Luft, natürlich beladen mit allem aus der Kammersäure fortgeführten Wasserdampf. Man hat also völlige Kondensation der Destillatsäure ohne Anwendung von Kühlwasser erreicht, teils im Rekuperator, teils in den Kokskästen.

Die Zeichnungen Figuren 425 und 426 machen das Gesagte deutlicher. Fig. 425 ist ein Längsschnitt durch die Mittellinie *JK*, Fig. 426 (a. S. 814) ein Querschnitt durch den „Saturex" nach Linie *mn*, Fig. 427 (a. S. 814) ein vergrößerter Schnitt durch einige der Platten des Rekuperators. *a* ist der Feuerherd, der hier ganz einfach gezeigt ist, aber am besten als Gasregenerator mit gleich darüber durch Sekundärluft stattfindender Verbrennung konstruiert wird. Als Brennmaterial dient Koksklein von Gaskoks. Die Feuergase ziehen durch das Gußeisenrohr *b*, dessen unteres Ende flach gedrückt ist, so daß es die Breite des Saturex einnimmt. Diesen selbst zeigt *c*. Es ist ein aus säurefesten Steinplatten zusammengesetzter Trog, der von einem dicken Bleimantel umgeben und auf einer Unterlage ganz frei aufgestellt ist. Der Stein muß der heißen Säure und der hohen Temperatur Widerstand leisten, wie es z. B. die Lava von Volvic (ganz in der Nähe von Clermont-Ferrand selbst, vergl. S. 569) tut; er darf aber porös sein, da etwa durchsickernde Säure durch den Bleimantel zurückgehalten wird, zwischen welchem und dem Stein sich etwas Sand befindet. Der Bleimantel fühlt sich nur ganz mäßig warm an. Zwischen dem Boden und dem Deckel des Saturex befinden sich eine Anzahl von dünnen Seitenwänden *dd*, welche bewirken, daß die mit 300 bis 450° C. eintretenden Feuergase in mehrfachen Windungen über den Spiegel der Säure in *c* hin- und herstreichen müssen, wobei sie beim Übergange aus einem dieser Züge in den anderen dicht an oder selbst unter die Säure gezwängt werden. Gerade dadurch wird bewirkt, daß die Gase ihre Temperatur schnell auf etwa 150° erniedrigen, während die Säure ebenso schnell ihr Wasser abgibt und zum Teil selbst verdampft; bei *y* fließt sie kontinuierlich in konzentriertem Zustande in den Kühler *o* ab.

Der „Rekuperator" setzt sich aus drei unteren Platten *eee* von Stein und zwei oberen *e'e'* von Blei zusammen, alle von derselben Einrichtung, wie sie aus Fig. 425 deutlich erhellt. Jede Platte hat etwa 100 Löcher mit etwas aufstehendem Rande, so daß zwischen ihnen eine dünne Säureschicht stehen bleibt. Die Deckel *gg* aus Porzellan, mit ausgezackten Rändern, bewirken einen hydraulischen Verschluß oder doch eine sehr große Einengung der Öffnungen für den Durchgang der Luft. Die Säure kommt als Kammersäure von 53° B. durch das Rohr *x* an und fließt durch die Überläufe *ff* von einer Platte zur anderen, zuletzt in den Saturex. Die aus diesem kommenden Gase werden mittels eines

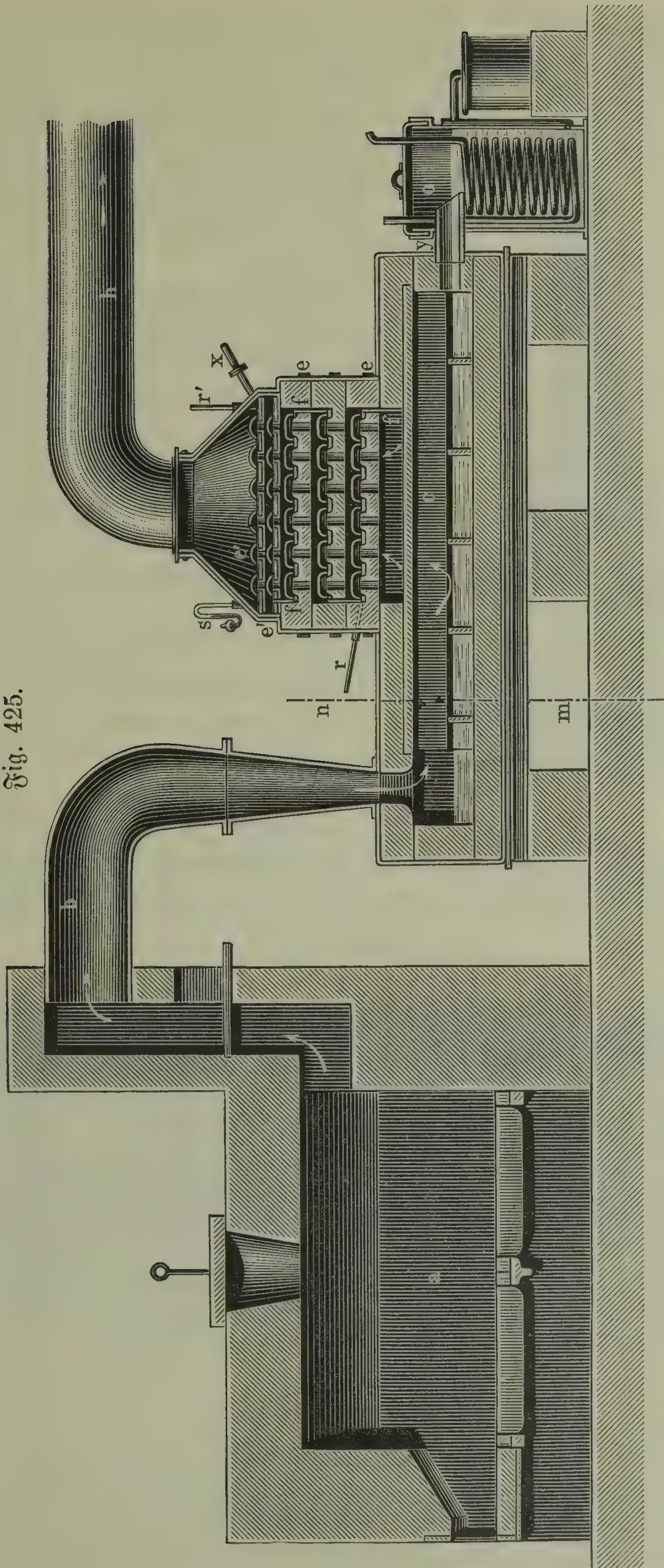
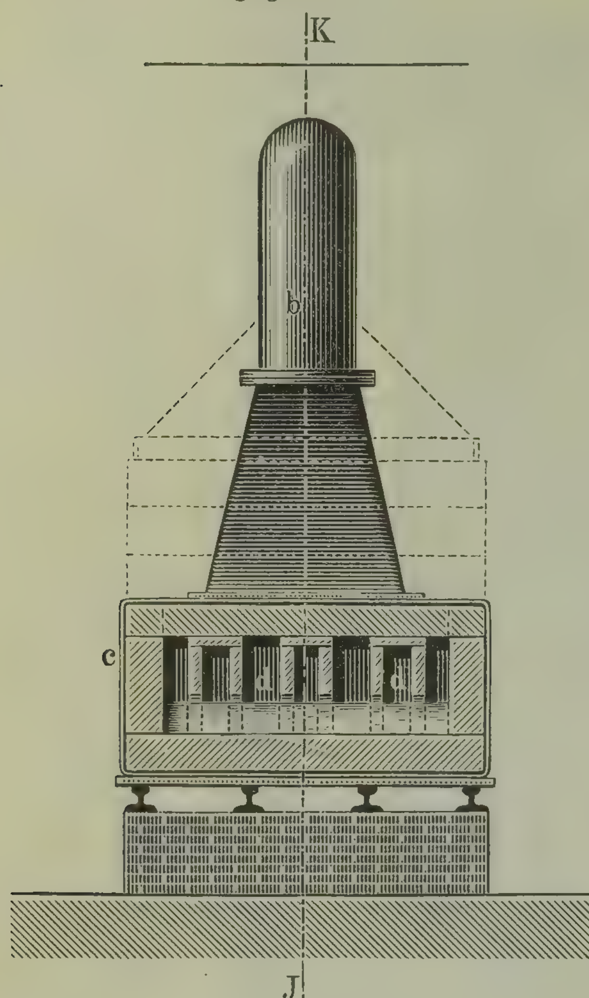


Fig. 425.

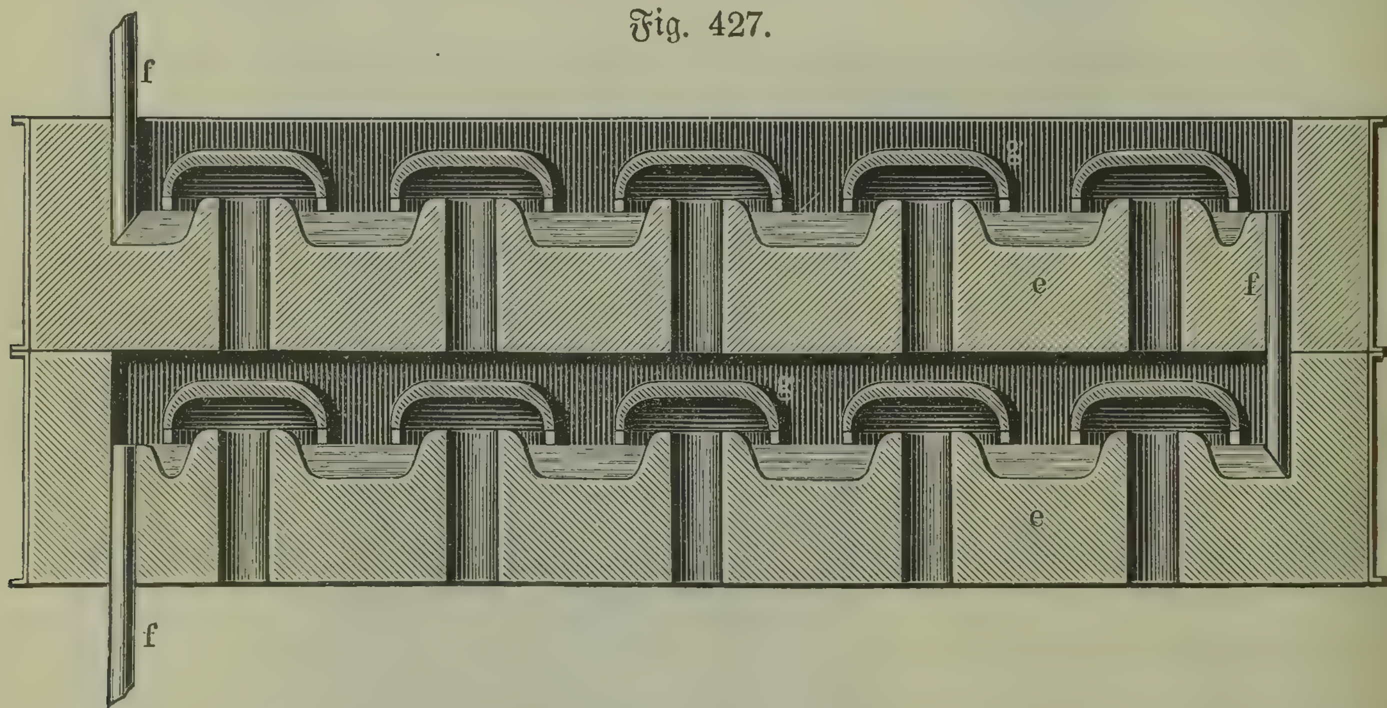
Injektors durch die Löcher, unter den Porzellandeckeln *gg* hinweg, gesaugt und kommen so in innigste Berührung mit der Flüssigkeit. *rr'* sind Thermometer, nach denen der ganze Gang der Operation geregelt wird; das untere, *r*, soll etwa 150°, das obere, *r'*, etwa 85° C. zeigen. *s* ist ein Manometer zur Beobachtung der Saugwirkung, *h* das zu den Kokskästen führende Rohr.

Fig. 426.



Man konzentriert in dem Keßlerschen Apparate ohne Schwierigkeit bis auf beliebige Stärke, also selbst auf 98 Proz. und darüber, was bei Platinapparaten ja eine so unverhältnismäßige Abnutzung hervorruft (vergl. S. 782). Hierzu kann man selbst sehr unreine Säure, z. B. die des Gloverturmes, verwenden, da in dem Rekuperator noch keine Abdampfung, also auch keine Ausscheidung von Sulfaten stattfinden kann; auf dem Boden des Saturex *c* können sich die Absätze fast beliebig lange ansammeln, ehe sie den Prozeß irgendwie stören, und können von Zeit zu Zeit durch passende Öffnungen in den Stirnseiten fast ohne Störung des Betriebes entfernt werden. Durch die ganz direkte und vollständige Ausnützung der Hitze ist der Verbrauch von Brennmaterial sehr gering, nämlich nur 8 kg Gaskoks (klein) zur Erzeugung von

Fig. 427.



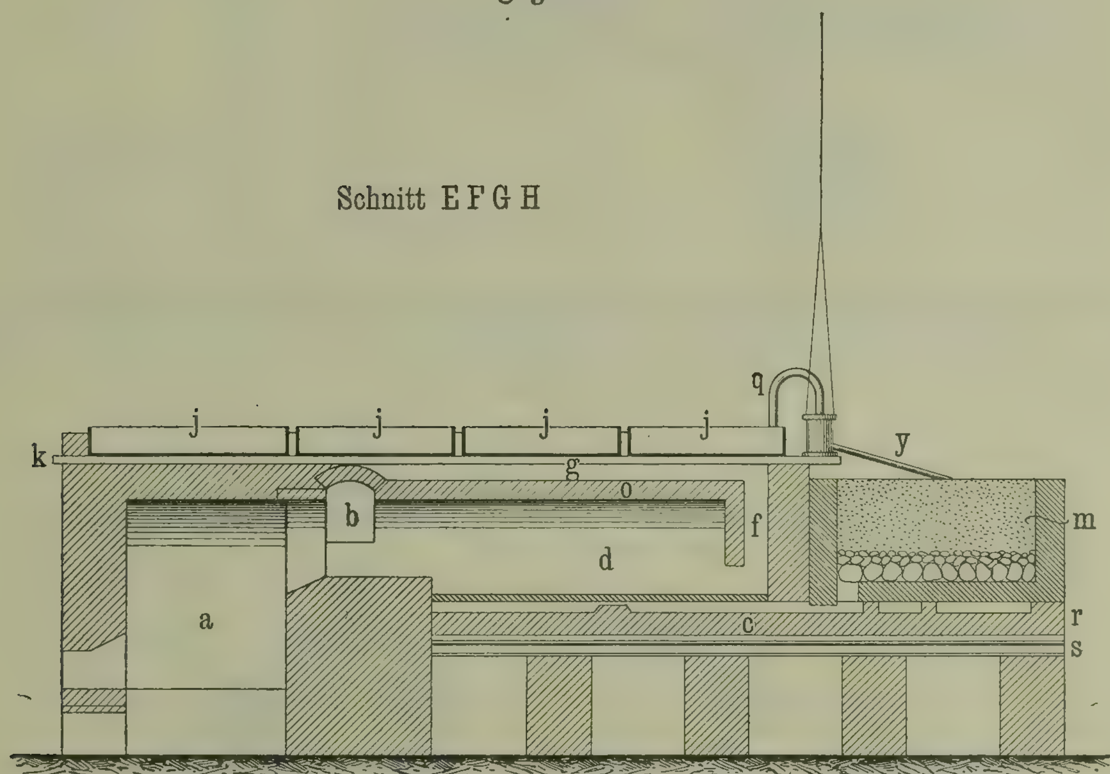
100 kg 66 gräd. Säure aus 53 gräd. Kammersäure; hierzu kommen dann noch 3 bis 4 kg Kohle für Dampf zum Betriebe des Injektors, der möglicherweise durch einen kräftigen Schornstein erspart werden könnte [was wohl kaum angehen wird]. Dünne Destillatsäure kommt gar nicht in Abfall; Kühlwasser

afür braucht man gar keines, und dasjenige für die konzentrierte Säure kann durch Benutzung der Kammersäure zu diesem Zwecke erspart werden. Die Abnutzung des Apparates ist eine äußerst geringe und bildet keinen fühlbaren Faktor der Kosten. Der von ihm eingenommene Raum ist sehr gering und der Arbeitslohn für Bedienung ganz unbedeutend. Der Gasgenerator bedarf nur einmaligen Nachfüllens in 24 Stunden.

Die von dem Apparate gelieferte Säure ist vollkommen wasserhell, und da sie mit einem, von dem Koks her schweflige Säure enthaltenden Gasstrome gründlichst behandelt worden ist, so muß sie auch frei von Stickstoffsäuren sein. Daß ein Gehalt an diesen in der anzuwendenden Kammersäure, der bei Platinapparaten so schädlich wirkt, hier ganz gleichgiltig ist, versteht sich von selbst.

Im Jahre 1902 standen in England sieben oder acht Keßler-Öfen im Betriebe, über die sowohl nach Privatnachrichten, wie auch von den Alkali-

Fig. 428.



inspektoren nur Günstiges berichtet wird; vergl. z. B. den 38. Report, p. 74 und 147. Auch meine eigenen Wahrnehmungen bestätigen dies. Diese Öfen gehen ohne alle Schwierigkeiten; die Austrittsgase werden durch die trockenen Kokskästen vollständig säurefrei. Destillatsäuren gibt es nicht; man bringt Säure von nur 48° leicht direkt auf 95 bis 96 Proz. H_2SO_4, und zwar ganz klar. Reparaturen sind sozusagen gar keine, und der Koksverbrauch ist sehr gering.

Im Jahre 1900 patentierte Keßler einen neuen Apparat für denselben Zweck (Deutsch. Pat. Nr. 122 267; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 855), den er „Radiator“ nennt und der in den Fig. 428 bis 433 gezeigt ist. Der letzte Teil der Konzentration wird mittels strahlender Wärme ausgeführt, die unmittelbar auf die Oberfläche der Säure wirkt, indem diese in einer Schicht von passender Dicke und entsprechender Geschwindigkeit durch eine offene Wanne geleitet wird, oberhalb deren in geringem Abstande sich eine von oben geheizte

Decke befindet. Die Feuergase aus *a* streichen durch die Leitung *d*, *e*, *f*, *g*, *h* und gelangen schließlich nach der Esse *i*. Von dem Gewölbe *o* wird die Hitze auf die Gußeisenplatten *d* niedergestrahlt, welche die Decke eines niedrigen

Fig. 429.

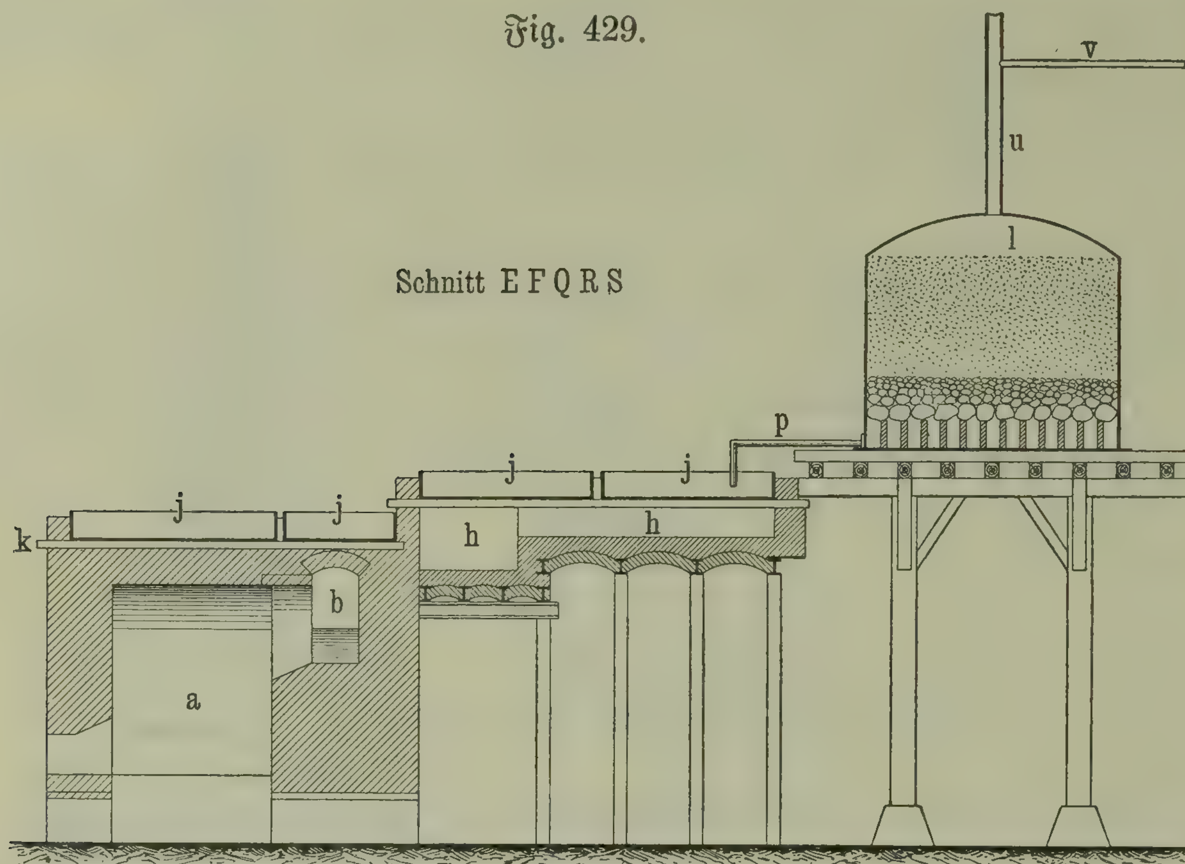
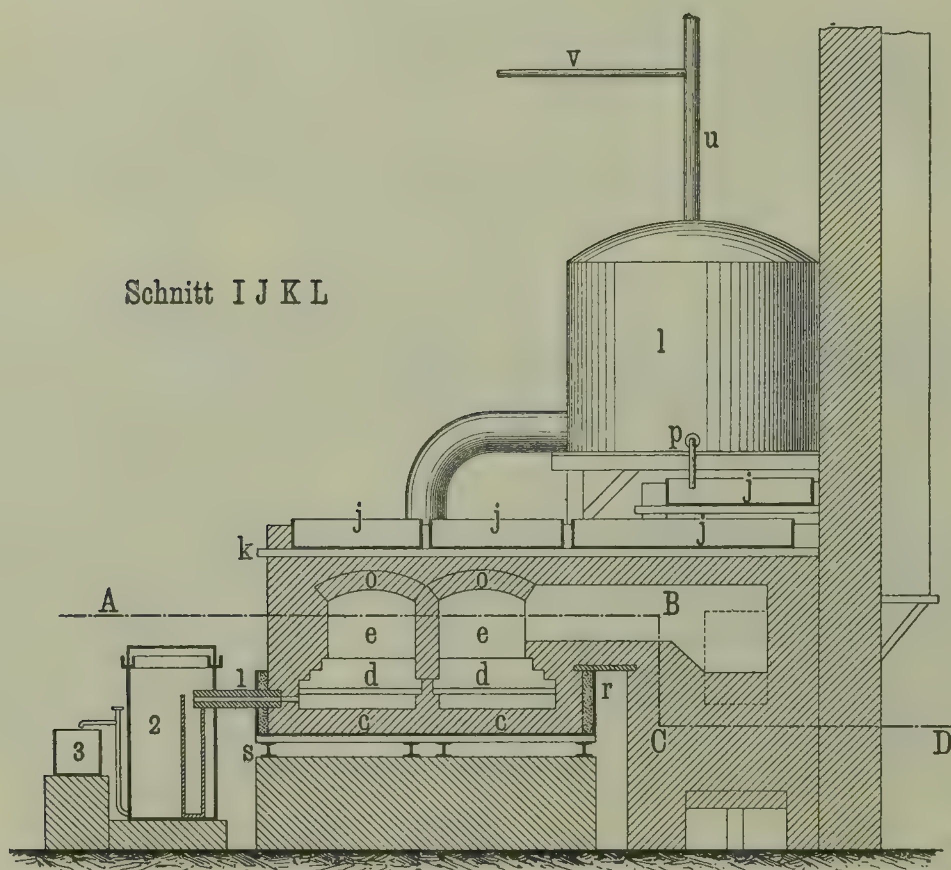


Fig. 430.



Raumes bilden, in dem eine mit dem Bleimantel *r* versehene Wanne *c* aus mit Asbestkitt vereinigten Volvicsteinen auf eisernen Trägern *s* ruht. Die Oberfläche der Säure in *c* wird in einer Entfernung von 2 bis 6 cm von den Platten *d* vermittelst eines Eintrittsventils gehalten. Sie kommt von den

Pfannen *jj* durch den Heber *g* und läuft durch Röhren *yy* in eine mit Kieselsteinen u. dergl. gefüllte, mit Blei ummantelte, säurefeste Kammer *m*. Die hier nicht kondensierten Dämpfe gehen in eine andere, mit Koks gefüllte Blei-

Fig. 431.

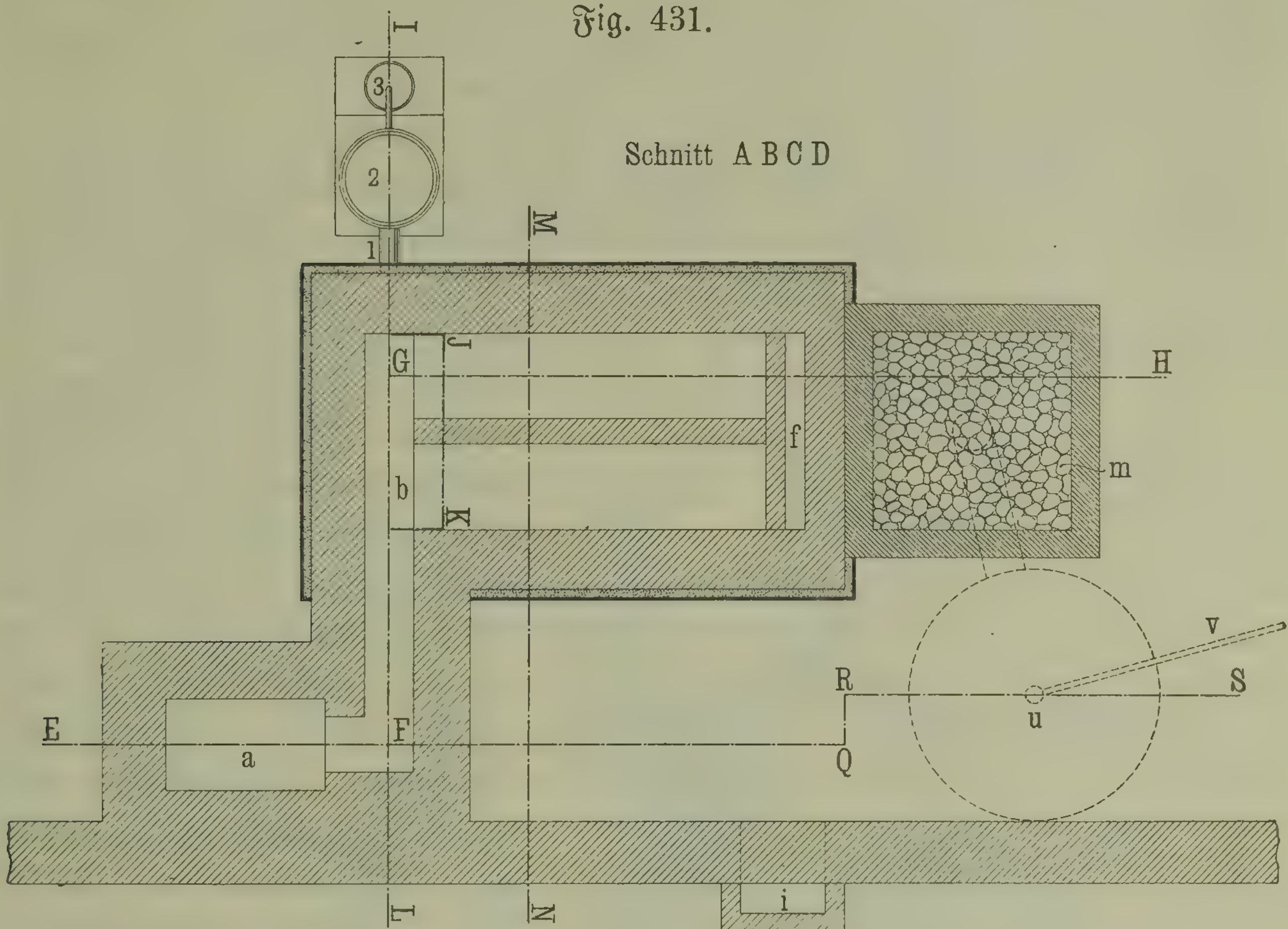
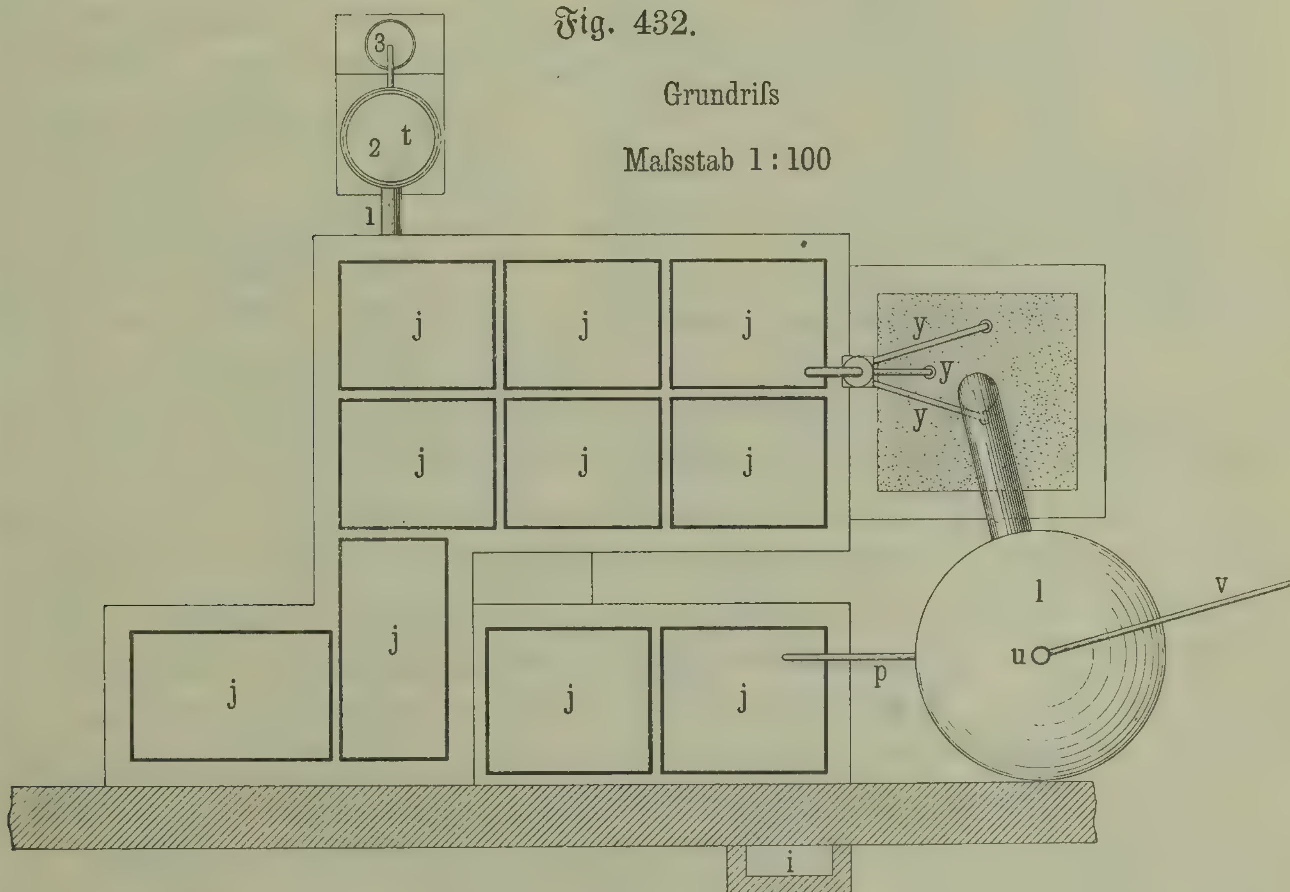


Fig. 432.

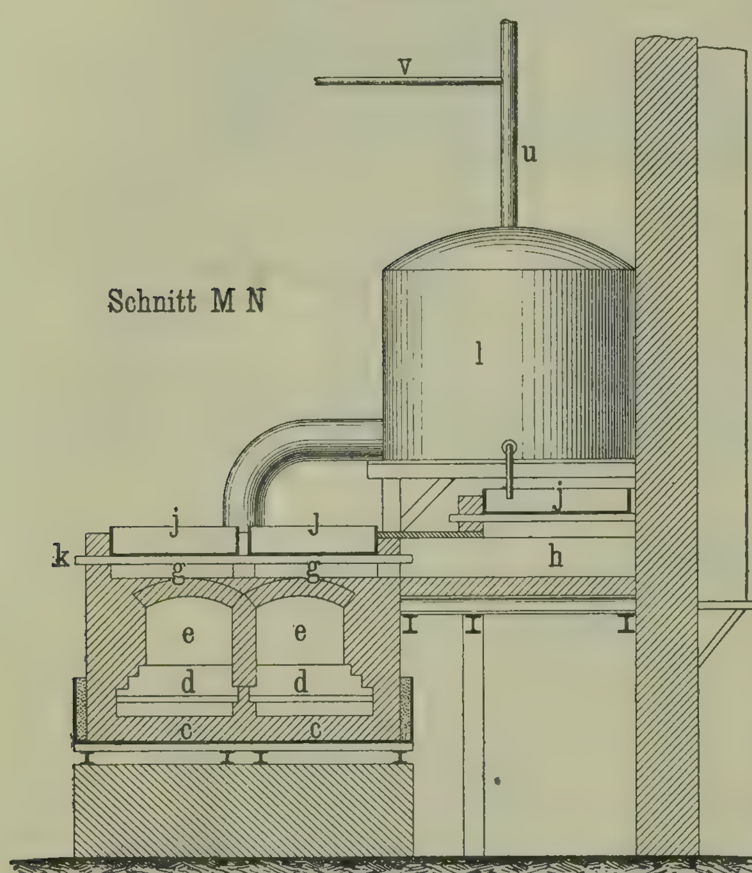


kammer *l*; die Koksstücke sind unten größer und nehmen nach oben zu bis zu Reiskorngröße ab. Hier werden die Dämpfe ihrer Säure beraubt. Die schwache Säure geht durch *p* in die Pfannen *jj* oder sonst wohin. Von *l* steigt

ein Bleirohr *u* auf, in dem durch den Injektor *r* genügend Zug hervorgebracht wird, um der Saugung des Kamins *i* das Gleichgewicht zu halten. *2* ist ein Bleikühler mit hydraulischem Abschluß, *1* ein Ablaufrohr für die starke Säure, bestehend aus Volvicstein mit gekühltem Bleimantel, der auf einer Seite an den bleiernen Säurebehälter *r* und auf der anderen Seite an den Kühler *2* angelötet ist. *3* ist ein Bleikessel zum Auffangen der Säure.

Der Prozeß geht wie folgt vor sich. Die Säure wird in den Pfannen *jj* auf 60 bis 62° B. vorkonzentriert und geht durch *q* und *y* in den gloverähnlichen Wascher *m*, wo sie die unter den Platten *dd* entstehenden Dämpfe empfängt. Sie kommt heiß in der Wanne *c* an, wo sie beim Vorwärtsfließen durch strahlende Wärme konzentriert wird, und im starken Zustande durch *1* in den Kühler *2* abfließt. Die Dämpfe werden teilweise in dem Kieselwascher *m* durch Berührung mit der durchlaufenden Säure konzentriert und gehen dann durch den trockenen Koksskrubber *l*, aus dem die verdichtete Säure durch *p* abläuft. Der Zug in *u* wird so reguliert, daß die Luft nicht den falschen Weg durch *u* und die Zwischenräume der Platten *d* in die Esse *i* nehmen kann. Man kann auch etwas von den Feuergasen durch Öffnungen zwischen den Platten hinunter strömen lassen, am besten in der Nähe des Säureeintritts. Man könnte auch sämtliche Gase diesen Weg gehen lassen, muß aber dann die Kammern *m* und *l* viel größer machen und darf nur mit Koks feuern, während man, falls die Platten *dd* dicht aneinander stoßen, mit Holz, Kohlen, Ölen oder Teer feuern kann.

Fig. 433.



Zanner (Engl. Pat. Nr. 2379, 1902; D. R.-P. Nr. 134661) verwendet gußeiserne, mit säurefesten Platten mittels Asbestkitt (S. 102, 546) gefütterte Pfannen, deren Ecken u. s. w. durch besondere Schutzstücke derartig verstärkt sind, daß die Säure nirgends die ursprünglichen Fugen berührt. Diese Pfannen werden in dem von den Kiesöfen nach dem Gloverturm führenden Zugkanal aufgestellt und mit Gloverturmsäure gespeist, welche dadurch ohne Anwendung eines Brennmaterials bis 93 Proz. H_2SO_4 konzentriert wird. Um die Säure vor Flugstaub zu schützen, werden die Pfannen mit durchlöcherten Eisen- oder Schamotteplatten bedeckt. Die Säure fließt mittels passender Scheidewände in einer Zickzackrichtung.

Nach Auskunft des Erfinders vom Februar 1902 können zwei Pfannen zu 1900 × 400 mm täglich 4 Tons Säure 66° B. aus einer Mischung von

vier Fünftel Gloversäure und ein Fünftel Kammersäure liefern. Diese Pfannen waren fünf Monate lang ununterbrochen im Betriebe gewesen, abgesehen von zwei absichtlich eingeschalteten Reinigungstagen. Die schwache Pfanne hatte fünf Monate, die starke sieben Monate ausgehalten und beide hätten noch länger gehalten, wenn nicht bei der Auskleidung in Zukunft leicht vermeidbare Fehler vorgekommen wären. Die erhaltene Säure war klar und nur hellgelb. Die Temperatur im Gaskanal um die Pfannen herum war etwa 400°. Die Kosten der Erneuerung der Pfannen (natürlich gibt es gar keine Kosten für Brennmaterial) betrugen 1,50 Mk. pro Ton konzentrierter Säure, abgesehen von der Lizenzgebühr.

Weiteren freundlichen Mitteilungen des Herrn Dr. Zanner vom Juni 1902 entnehme ich die folgenden Angaben und die Zeichnungen Fig. 434 bis 436 (a. f. S.) Die Gußpfannen *a* sind mit säurefesten Steinzeugplatten *b* gefüttert. Die Fugen werden mit Asbest-Wasserglaskitt (S. 102) gedichtet. Die Größe der Platten ist so gewählt, daß ihre glatten Fugen ein offenes Rechteck bilden und durch die Steinzeugscheidewände *g* verdeckt werden, welche die Platten fest auf ihrem Platze halten und die Säure durch die Öffnungen *i* zu einem Schlangenlauf zwingen, wie es der Horizontalschnitt, Fig. 436, zeigt. Die Eckfugen können noch durch aufgekittete Steinteile *f* geschützt werden, so daß keine primäre Fuge frei liegt. Als Decke dienen die Platten *o* mit Löchern *n*, die durch die Steinzeugteile *m* vor Eindringen von Flugstaub geschützt sind. Falls man mehrere Pfannen zur Fabrikation von 97- bis 98 proz. Säure miteinander verbinden will, so kann bei der letzten derselben der Steinzeugbelag des Bodens wegbleiben. Die Pfannen sind in dem Gaskanale *d* durch Schienen *c* und *b* frei aufgestellt. Die Speisesäure gelangt durch das in ein Eisenrohr eingekittete Porzellanrohr *h* in den Apparat, und die konzentrierte Säure wird durch den mit Steinzeug ausgelegten Gußschnabel *k* durch das Mauerwerk *l* hindurch hinausgeführt. Die abdestillierenden Dämpfe von Wasser und Säure gehen mit den Kiesofengasen in den Gloverturm; ebenso bei Anwendung von Nitroabfallsäuren die Salpetergase. Man legt am besten einen Nebenkanal für das Röstgas an, um bei Reparatur und Reinigung der Pfannen ohne Betriebsstörung umschalten zu können. Der Gang ist fast automatisch, ohne besondere Aufsicht, mit völligem Wegfall von Brennmaterial. Die Anlagekosten sind sehr gering. Pro Quadratmeter Pfannenfläche erhält man in 24 Stunden 1500 bis 2400 kg Säure von 65,5° B., je nach der Hitze der Röstgase, der Vorkonzentration und der Vorhitze der Speisesäure. Wenn man den Apparat mit Vakuum betreiben wollte (vergl. Lüty und Niedenführ, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 256), so würde er natürlich noch viel mehr leisten; auch kann man ihn durch beliebige andere Feuerkanäle mit verlorener Wärme oder mit besonderer Feuerung betreiben.

Quinan (U. S. P. No. 699011; Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 772) bringt zwischen den Kiesöfen und dem Gloverturm zunächst eine „Mischkammer“ und dann einen ansteigenden Kanal an, dessen Boden aus stufenweise angeordneten flachen Volvicträgen besteht. Jeder Trog mündet durch einen an

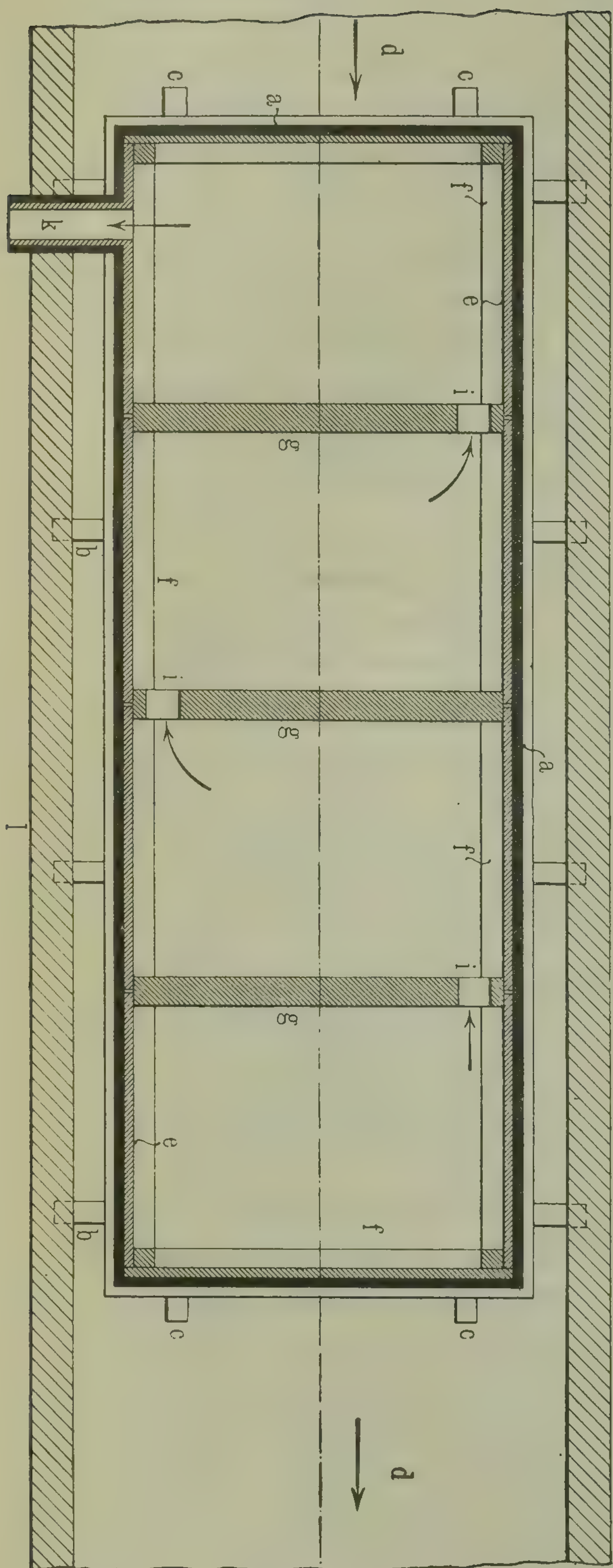


Fig. 436.

seinem Vorderende absteigenden Flansch in den nächst niedrigen, und die Gloversäure fließt diese Treppe entlang bis in die „Mischkammer“.

Konzentration von Schwefelsäure im luftverdünnten Raume.

Eine sehr interessante, mit Fieldschen Röhren arbeitende Konzentrationsmethode bildete einen Teil eines sinnreichen, aber allzu komplizierten Systems der Schwefelsäurefabrikation, welches von De Hemptinne in Brüssel erfunden worden und in unserer 1. Auflage, Bd. 1, S. 470 bis 475 beschrieben und abgebildet ist, worauf wir hier verweisen müssen. Dieses System ist nie voll ausgeführt worden und ist entschieden unbrauchbar. Ein anderes sinnreiches Verfahren desselben Erfinders, welches a. a. O. S. 475 bis 478 beschrieben und abgebildet ist, sucht ein übrigens schon mehrfach vorher (z. B. schon 1844 von Kuhlmann) vorgeschlagenes Prinzip durchzuführen, nämlich die Konzentration der Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, wobei die Temperatur niedrig genug gehalten werden kann, um in Bleigefäßen arbeiten zu können. Da dieses Verfahren, welches eine Zeitlang wirklich im Betriebe stand, sich auf die Länge nicht bewährt hat, müssen wir dafür ebenfalls auf die 1. Auflage verweisen. De Hemptinne hat noch eine weitere Abänderung seines Projektes in dem Bulletin du Musée de l'Industrie de Belgique, Januar 1882, beschrieben.

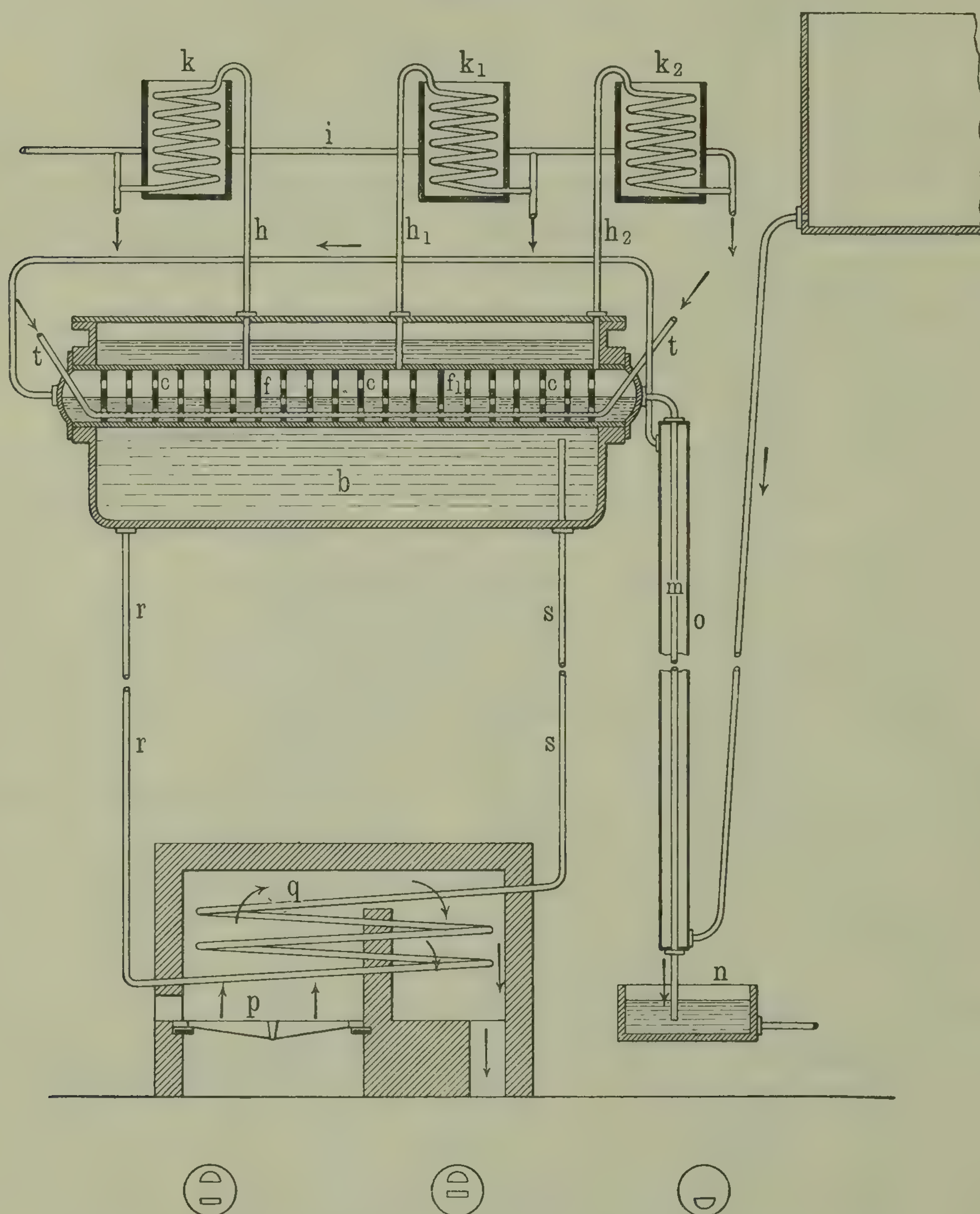
Von neueren Formen von bleiernen Vakuumapparaten wollen wir denjenigen von Krell anführen (Deutsch. Pat. Nr. 118880, Fig. 437, a. f. S.). Die Säure fließt durch ein Bleirohr *a*, das in einem Ölbade *b* liegt, und das inwendig gegen den Atmosphärendruck durch Scheidewände *cc* abgesteift ist, welche die Säure im Zickzackstrome zu fließen zwingen, während im oberen Teile Kommunikationen *d* für die Dämpfe bestehen. Am Boden des Rohres *a* liegt ein durchlöchertes Rohr *t*, durch welches heiße Gase zur Beschleunigung der Konzentration eingeführt werden können. Die nicht durchbohrten Zwischenwände *ff'* steifen das Rohr ab und teilen den Dampfraum in drei Abteilungen, die durch *hh'h''* mit einem gemeinsamen Vakuumrohre *i* in Verbindung stehen, so daß die Kühler *kk'k''* Säuren von verschiedener Stärke kondensieren. Die Säure tritt als Kammersäure von 50° B. ein und mit 64 bis 65° B. [also nur 86 bis 90 Proz. H_2SO_4!] aus, wobei sie durch ein mindestens 5 m langes Abfallrohr *m* in einen Sammler *n* tritt. Indem man *m* mit dem Mantel *o* umgibt, nutzt man die Hitze der ausfließenden Säure zur Vorwärmung der Kammersäure aus. Das Ölbad *b* wird indirekt durch die Schlange *q* erwärmt, welche in einer Feuerung *p* liegt, und an beiden Enden *rs* mit dem Ölbad in der Art verbunden ist, daß fortwährende Zirkulation stattfindet. [Nach Privatnachrichten verwendet Krell ein mit etwas Kupfer legiertes Blei, wie es nach den Versuchen von E. Schmid und mir, S. 178; vergl. auch S. 711, allerdings für höhere Temperaturen und Konzentrationen rätlich ist.]

Man verwendet auch Gußeisenretorten zur Konzentration der Schwefelsäure bei vermindertem Luftdruck, indem man von solchen Konzentrationen ausgeht, bei denen Gußeisen nicht angegriffen war. Fig. 438, a. S. 823, zeigt solche

Retorten, wie sie in Deutschland mit Erfolg angewendet werden und sehr hochgrädige Säure liefern. Eine solche Retorte wiegt etwa 7500 kg.

J. Meyer (Deutsch. Pat. Nr. 71 580) kombiniert ein bleiernes mit einem eisernen Gefäße; das letztere, in das die Säure schon verstärkt eintritt, steht mit der Luftpumpe in Verbindung. Die Pfanne besitzt einen schwach nach abwärts geneigten Boden; die Säure kommt in verdünntem Zustande nur mit Blei, in konzentriertem mit Eisen (oder Platin) in Berührung. An den Kon-

Fig. 437.

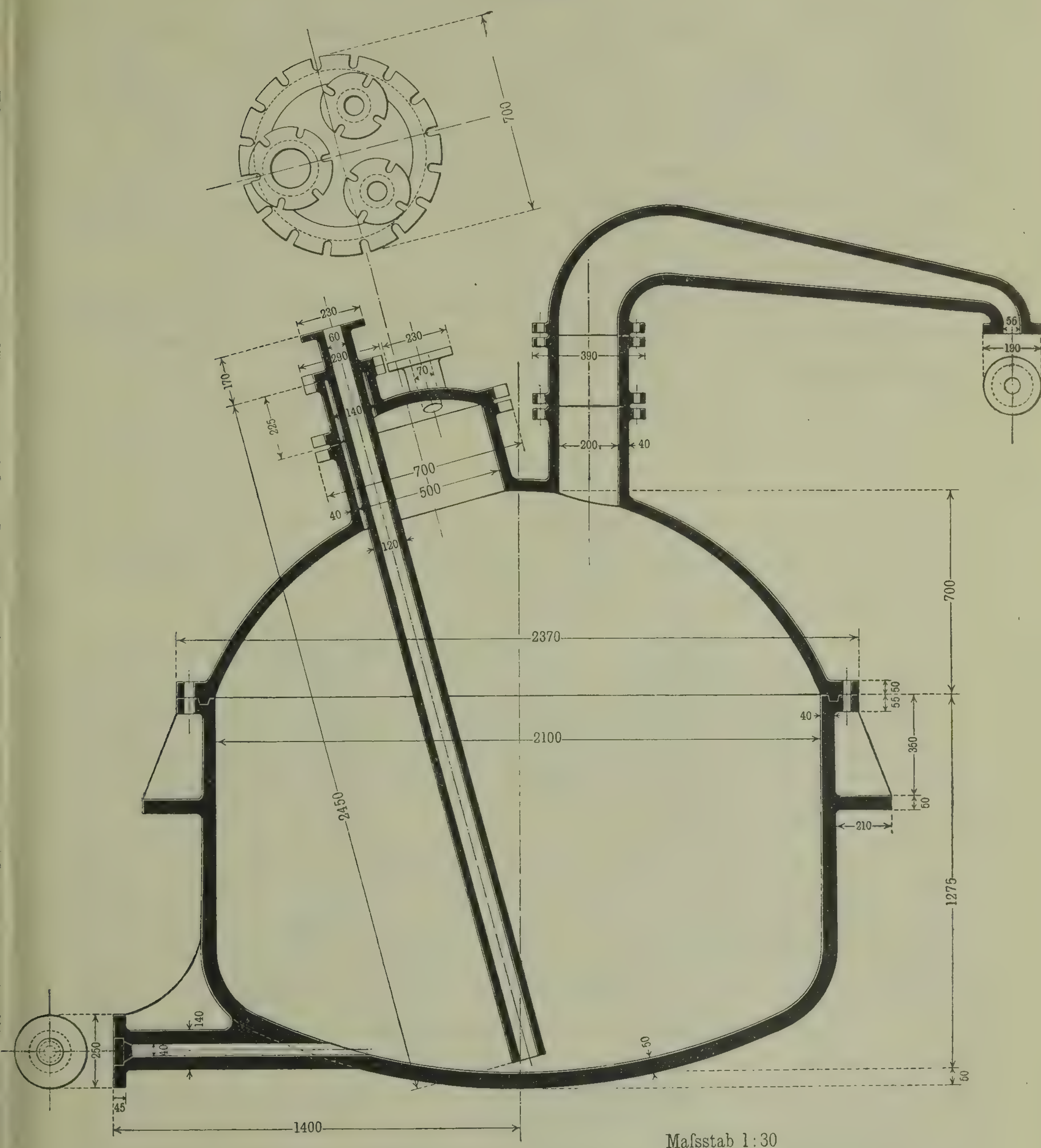


zentrationsapparat wird zweckmäßig ein Destillationsapparat in der Weise angeschlossen, daß dieser unter dem gleichen Vakuum steht und die konzentrierte Säure kontinuierlich durch ein Heberrohr in denselben übertritt. [Die Art, wie hier die stets empfundene Schwierigkeit des geringen mechanischen Widerstandes von Blei gegen den äußeren Luftdruck überwunden werden soll, ist nicht deutlich ersichtlich.]

Brown und Georgeot (Franz. Pat. Nr. 241 815) behandeln die Prinzipien der Konzentration im Vakuum, ohne neue Gesichtspunkte aufzustellen.

Die Kommanditgesellschaft L. Kaufmann & Co. dehnt ihr D. R.-P. Nr. 129871 durch Zusatzpatent Nr. 134773 auch auf die Konzentration von Schwefelsäure aus. Man soll sie in gußeisernen Gefäßen durch Dampfmantel oder Gasheizung im Vakuum in der Art eindampfen, daß sie in Schichten

Fig. 438.



von nur 10 bis 15 mm Höhe durch einen sich dicht an die Wandungen schmiegenden Rührer über die Heizflächen getrieben wird, mit solcher Umfangsgeschwindigkeit, daß die konzentrierte Säure durch ihre Zentrifugalkraft trotz des Vakuums ununterbrochen austreten kann. Durch obiges Verfahren soll die Ablösung der Dampfblasen von den festen Flächen befördert werden.

Gußeiserne Vakuumretorten sind besonders gut geeignet zur Behandlung von sehr unreinen Abfallsäuren (Säureteer) von der Mineralölindustrie; vergl. S. 805. Wenn man solche Säure längere Zeit kocht, so verkohlen die meisten darin gelösten Substanzen, wobei sich die Säure konzentriert. Aber hierbei wird viel SO_2 gebildet, bis 20 Proz. (vergl. S. 805), was nicht nur Verlust, sondern auch Belästigung der Umgebung verursacht, wenn man nicht die SO_2 in SO_3 umwandeln kann, wie im 11. Kapitel gezeigt werden wird, oder sie sonst verwendet. Dieser Übelstand fällt bei Anwendung von Vakuumretorten fort, da infolge der viel niedrigeren Temperatur die Wirkung der Säure auf die organische Substanz viel weniger stark und von anderer Art ist. Nur 3 Proz. geht als SO_2 fort und die organische Substanz geht meist in eine kohlige, durch Sandfiltration entfernbare Masse über. Man kommt so auf eine stark gefärbte Säure von 66° B., die man ganz gut von neuem zur Behandlung von Mineralölen benutzen kann.

Kynoch & Co. u. Cocking (Engl. Pat. Nr. 28891, 1896) verwenden in ähnlicher Weise gußeiserne Vakuumretorten zur Konzentration von Nitroglycerinabfallsäure.

Konzentration von Schwefelsäure durch Elektrizität.

Hierüber stellt Bucherer (Chem. Ztg. 1893, S. 1597) Berechnungen an. Um 100 kg 66 grädige Säure aus 117 kg 60 grädiger zu produzieren, muß man 32679 große Kal. aufwenden, was

$$\frac{32679 \times 4{,}2 \times 10^3}{736 \times 3600} = 44{,}2 \text{ elektr. Pferdekraftstunden}$$

entspricht, oder die elektrische Pferdekraftstunde zu 4 Pfg. gerechnet, 20 Mk. pro Tonne (im Großbetriebe). Weitere Schätzungen der Stromstärke und elektromotorischen Kraft, der Platinoberfläche u. s. w. sollen hier übergangen werden, da alles rein hypothetisch ist.

Häußermann und Niethammer (Chem. Ztg. 1893, S. 1907) haben wirkliche Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Gleichstrom ist vollständig ausgeschlossen, wie zu erwarten war, weil dabei eine Elektrolyse nicht zu vermeiden ist. Bei Wechselstrom konnte dies allerdings vermieden werden und die Konzentration gelang sehr gut, erforderte aber pro Kilogramm 1490 Wattstunden. Selbst wenn sich dies im Großbetriebe erheblich billiger stellen sollte, so wäre doch an eine Verwendung der durch Elektrizität zu erzeugenden Wärme für den vorliegenden Fall nicht zu denken.

Peuchen und Clarke (Deutsch. Pat. Nr. 83526) wollen Schwefelsäure (und Essigsäure) durch den elektrischen Strom sowohl von Verunreinigungen befreien als auch konzentrieren, sogar schließlich bis zur Destillation, und wollen dazu in der siedenden Säure mechanisch um eine hohle Welle rotierende Elektroden anwenden [!].

Wacker (Engl. Pat. Nr. 3183, 1895) will Schwefelsäure durch Elektrolyse unter Zufuhr von SO_2 konzentrieren.

Allgemeine Bemerkungen.

Loew (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 289) macht Angaben über die Leistung verschiedener Konzentrationssysteme für Schwefelsäure. Bei Platinapparaten steht die Leistung im umgekehrten Verhältnisse zur Stärke der Destillatsäure; je stärker diese ist, desto weniger starke Säure erhält man, obwohl man im ersten Falle sogar mehr Brennmaterial verbraucht. Daher sind Vorrichtungen, wie der gewellte Boden von Prentice oder Scheidewände im Inneren langer Retorten, welche die Mischung der dünnen Einflußsäure mit der starken Einflußsäure vermindern, von Nutzen in dieser Beziehung. Im Falle der Konzentration durch heiße Luft oder Feuergase können wir die Menge des zu verwendenden Brennmaterials berechnen, wenn wir die entsprechenden Daten kennen. Wenn z. B. das Gas mit einer Temperatur von 80^0 austritt und mit Dampf gesättigt ist, so wird man 6,12 Tle. Kohlenstoff brauchen, um 100 Tle. Säure von 95,6 Proz. H_2SO_4 aus der entsprechenden Menge Säure von 64,5 Proz. zu erhalten, wenn die letztere mit 20^0 eintritt und die erstere siedend austritt. Brennmaterial, das bei der Verbrennung Wasserdampf liefert, ist weniger gut als Koks.

Fabrikation von Schwefelsäure-Monohydrat.

Für manche Zwecke braucht man eine fast oder gar kein Wasser enthaltende, der Formel H_2SO_4 möglichst nahe entsprechende Säure. Eine solche ist sehr nützlich bei gewissen Nitrierungs- und Sulfurierungsarbeiten, wie sie namentlich bei der Fabrikation von Sprengstoffen und gewissen Farbstoffen vorkommen. Der Bedarf daran ist oft so groß gewesen, daß viele Fabrikanten sich ein solches Monohydrat aus gewöhnlicher 66 grädiger Säure und rauchendem Oleum zusammensetzen, in welchem Falle das im Oleum enthaltene SO_3 sich mit dem in der 66 grädigen Säure enthaltenen Wasser zu H_2SO_4 verbindet. Dies war früher ein kostspieliges Verfahren, wie die in der 2. Aufl., S. 680 f. angestellte Berechnung zeigt, und dies führte mich zur Ausarbeitung eines anderen Verfahrens, welches freilich heutzutage bei der Verbilligung des Anhydrids durch die Entwickelung der Kontaktverfahren nicht mehr rentabel sein dürfte, aber doch, als auf einem neuen Prinzipe beruhend, hier beschrieben werden soll.

Mein Vorschlag bestand darin, das Monohydrat aus guter konzentrierter Säure durch Ausfrieren zu gewinnen (Deutsch. Pat. Nr. 24 402) und ist in mehreren Fabriken in verschiedenen Ländern mit Erfolg ausgeführt worden. Die hierzu anzuwendende Säure muß, um genügende Ausbeute zu erzielen, 97 Proz. stark sein; je stärker, desto besser für das Ausbringen an Monohydrat.

Folgende Beschreibung und Figuren 439 bis 442 zeigen das Verfahren in der Gestalt, welche es durch Direktor Dr. Stroof in Griesheim gewonnen hat.

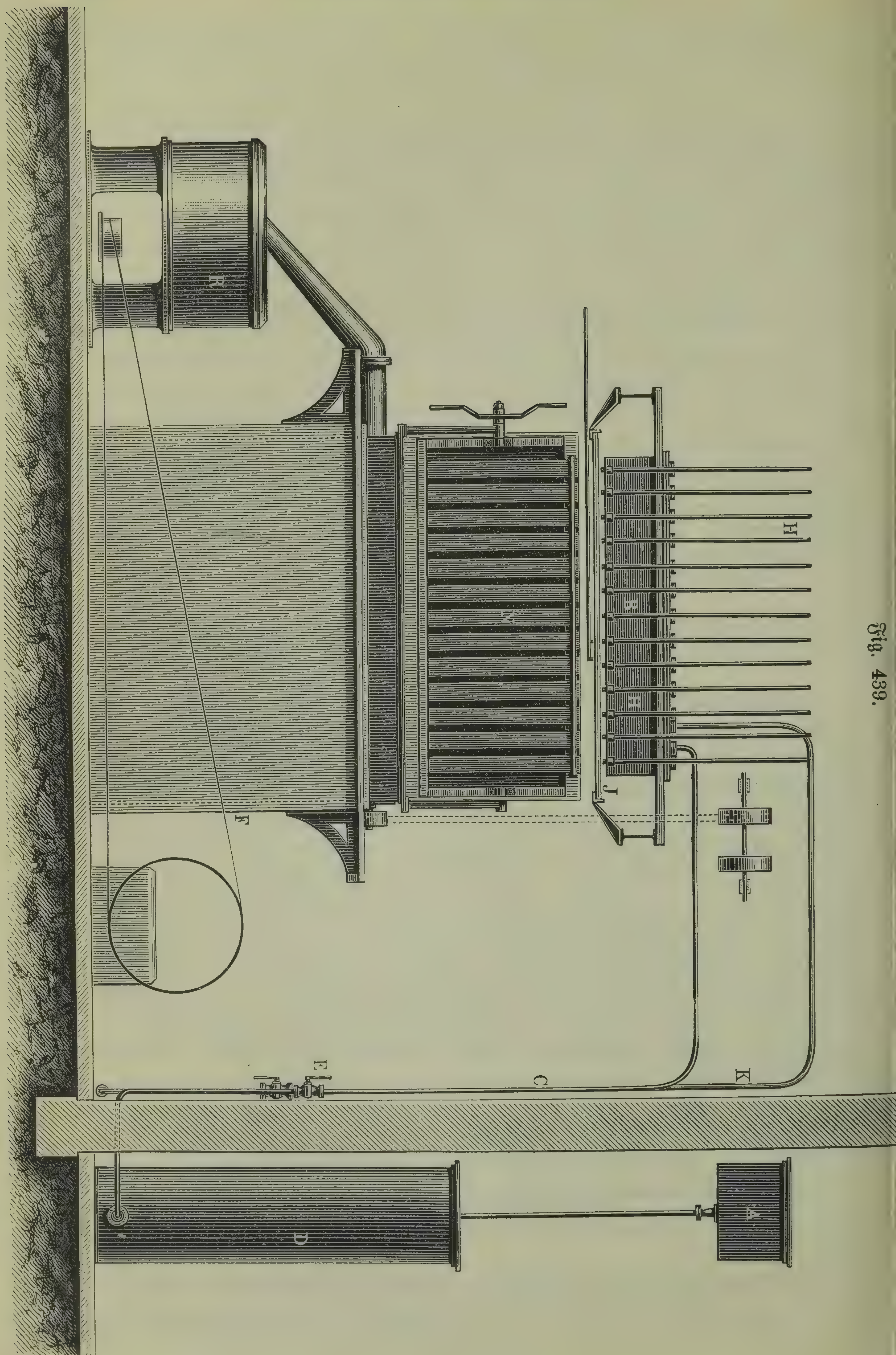


Fig. 439.

Fig. 440.

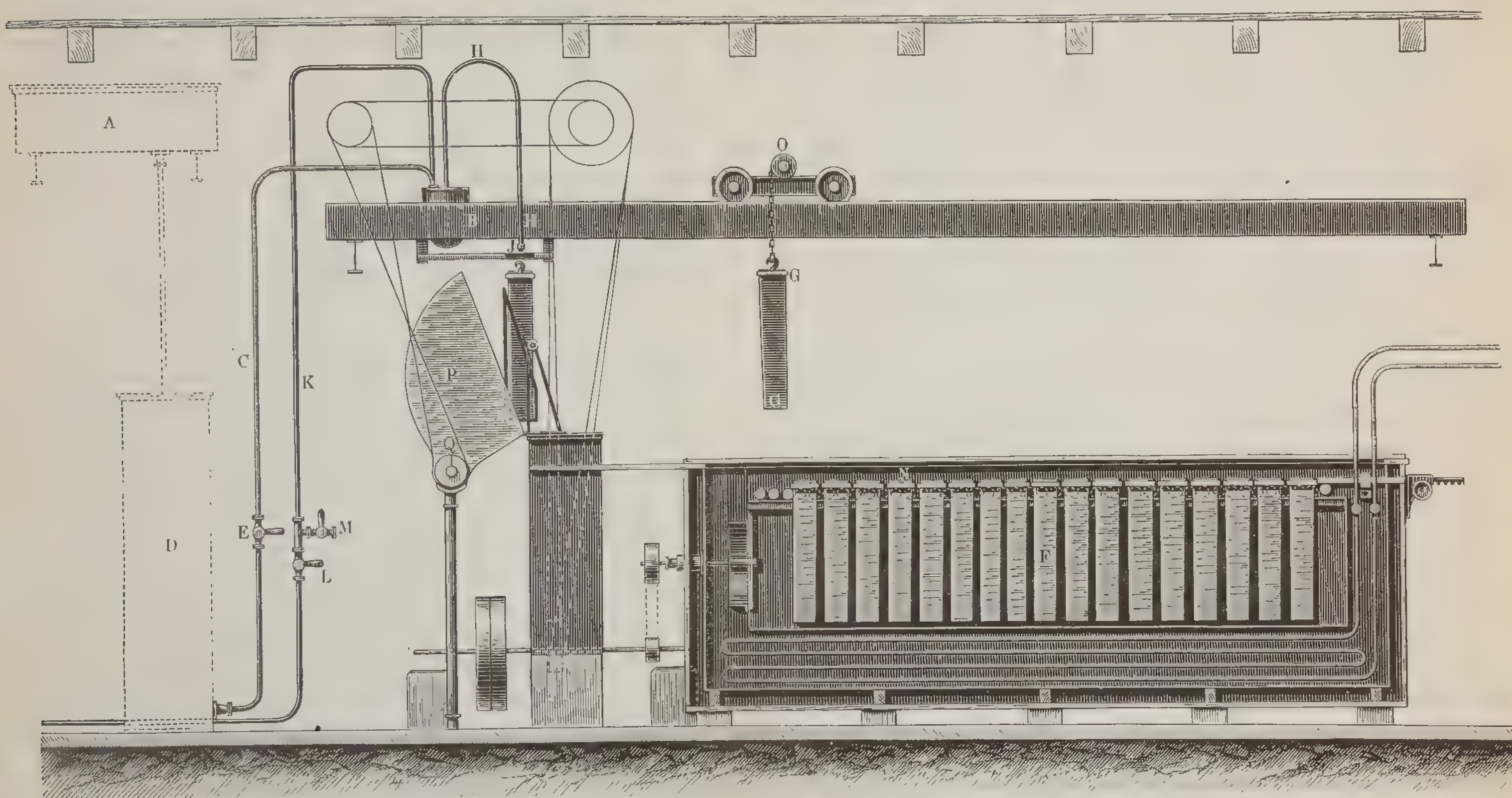
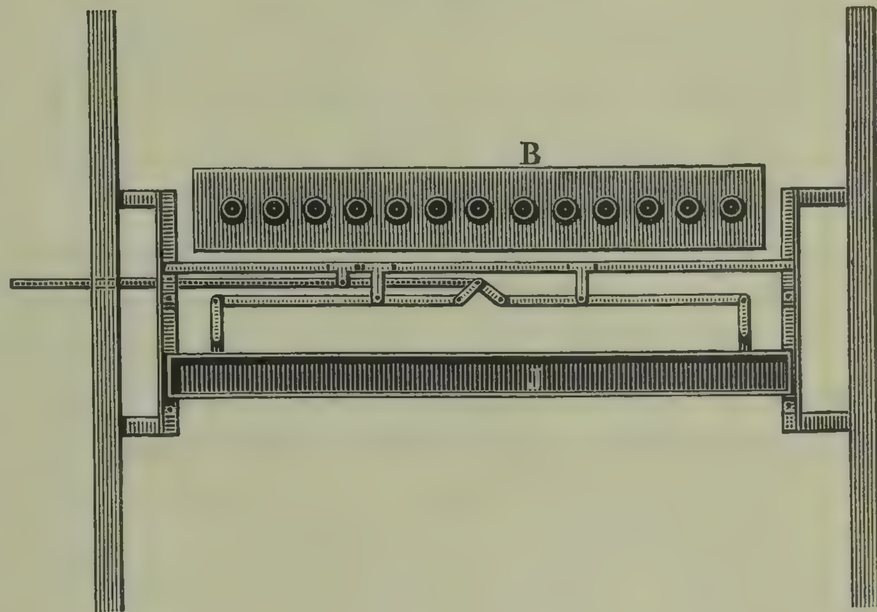


Fig. 441.

Die konzentrierte Säure wird wie gewöhnlich in einem bei der Platinblase angebrachten Kühler abgekühlt und durch Luftdruck oder in sonst passender Weise in das Vorratsgefäß *A* gebracht, welches etwas höher als der Füllkasten *B* des Gefrierapparates aufgestellt ist. Statt die Säure direkt aus *A* nach *B* laufen zu lassen, führt man sie erst in einer Leitung *C* nach abwärts, mit Einschaltung einer Kühlschlange oder anderweitigen Kühlapparates *D*. Das Rohr *C*, mit dem darin eingeschalteten Abschlußhahn *E*, erhebt sich etwas über den Füllkasten *B* und steigt dann wieder durch dessen Deckel hinab. Der Zweck des Hahnes *E* ist der, während der Zeit, daß eine Füllung aus *B* herausgeblasen wird, die Verbindung zwischen *A* und *B* abzusperren.

Der Füllkasten *B* ist aus Eisen und so geformt, daß er über den die Gefrierzellen enthaltenden Kasten quer hinüberreicht. Er ist durch senkrechte Scheidewände in ebenso viele Abteilungen geteilt, als eiserne Gefrierzellen *G G* in einer Reihe vorhanden sind, und jede Abteilung ist gerade von der richtigen Größe, um beim Ausblasen des Inhaltes eine der Zellen *G* bis zu passender Höhe zu füllen. Die Scheidewände reichen nicht ganz bis zum Deckel des Füllkastens *B*, so daß alle Abteilungen durch das aus dem Behälter *A* kommende Speiserohr *C* gefüllt werden, und ihr Inhalt bei der Wirkung der durch das Rohr *K* im Deckel des Füllkastens eintretenden komprimierten Luft gleichzeitig herausgeblasen wird. Das Rohr *K* steigt über den Deckel des Behälters *A* auf, ehe es zur Luftpumpe hinabsteigt; wenn daher *A* mit *B* in Verbindung gesetzt wird, so füllt die Säure den ganzen Kasten *B* und steigt in dem Luftrohr *K* bis zum Niveau des Behälters *A* auf, kann aber nicht nach der Luftpumpe überfließen. Das Rohr *K* hat zwei Hähne: *L* zur Verbindung mit der Luftpumpe, und *M* zum Herauslassen der Luft, während der Füllkasten mit Säure beschickt wird.

Fig. 442.



Jede der Abteilungen des Kastens *B* besitzt ein Entleerungsrohr *H*, welches unmittelbar über dem gekrümmten Boden beginnt, durch den Deckel hindurchgeht und so hoch aufsteigt, daß während der Füllung von *B* und *A* keine Säure überfließen kann. Von da steigen die Entleerungsröhren *H H* nebeneinander abwärts, in der Art, daß ihr unteres Ende über je eine der Gefrierzellen *G G* mündet. Wenn daher die komprimierte Luft auf die Oberfläche der Säure in *B* zu wirken beginnt, so treten alle Entleerungsröhren gleichzeitig in Tätigkeit, und füllen alle zu einer Reihe gehörigen Zellen auf einmal. Sobald dies geschehen ist, wird eine bleierne Rinne *J* unter die Enden

der Röhren gebracht, um die abtropfende Säure aufzufangen und abzuführen. Die in dem Eisenrahmen *N* hängende Reihe von Gefrierzellen wird nun mittels eines Laufkranes *O* nach dem anderen Ende des Gefrierkastens *F* bewegt, welcher 10 bis 15 solcher Zellenreihen enthält. Der übrig bleibende Raum von *F* ist mit einer Lösung von Chlorcalcium gefüllt, deren Temperatur mittels einer Kälteerzeugungsmaschine auf etwa — 20° C. gehalten wird. Jedesmal, wenn eine frische Zellenreihe gefüllt worden ist, werden die die anderen Reihen enthaltenden Rahmen, welche auf Rollen gehen, gegen das vordere Ende des Gefrierkastens hin bewegt, um hinten für die letzte Reihe von Zellen Platz zu machen.

Wenn diejenige Zellenreihe, welche am längsten in dem Gefrierkasten verweilt hat, genügend abgekühlt ist, wird sie mittels des Laufkranes *O* herausgehoben. Die Zellen werden dann einige Sekunden in ein warmes Wasser enthaltendes Gefäß getaucht, um die gefrorene Masse durch oberflächliche Schmelzung von den Wänden der Zellen abzulösen; sobald dies geschehen ist, werden die Zellen in einen Trog *P* umgestürzt, wobei man Sorge trägt, daß kein außen an den Zellen hängendes Wasser in den Trog hineingelangen kann. Dieser Trog *P* enthält eine archimedische Schraube *Q*, welche die gefrorene Masse zermalmt und sie in eiserne Zentrifuge *R* schafft, welche daneben aufgestellt ist. Die Zellen *G* werden darauf wieder aufgerichtet, und sind nun wieder zur Aufnahme einer neuen Füllung von starker Säure bereit. Durch die Wirkung der Zentrifuge *R* wird die gefrorene Masse schnell in eine krystallisierte Masse von Schwefelsäure-Monohydrat und eine Mutterlauge von weniger konzentrierter Säure getrennt. Letztere ist noch immer stark genug zum Verkauf als gewöhnliche 66grädige Schwefelsäure; man kann sie aber natürlich durch Eindampfen wieder auf 97 Proz. bringen. Das feste Monohydrat wird aus *R* in einen aus emailliertem Eisen bestehenden Kessel *S* gebracht, welcher mit einem Heißwassermantel umgeben ist; hier kommt es zum Schmelzen und wird mittels eines Hahnes in Glasballons oder anderweitige Versandgefäße abgelassen.

Dieses Verfahren ist im großen Maßstabe in Deutschland (Griesheim), Frankreich (Petit Quevilly) und England (Widnes) eine lange Reihe von Jahren ausgeübt worden. Erst i. J. 1900 wurde es in Griesheim als nicht mehr rentabel aufgegeben. Es ist von Osterberger und Capelle beschrieben worden, wie es zu Petit Quevilly ausgeführt wurde, was mit obigem in allen wesentlichen Stücken stimmt (Bull. soc. ind. Rouen 1889, p. 307; Chem. Ind. XIII, 48).

Messel (Engl. Pat. Nr. 1201, 1878) hat vorgeschlagen, Schwefelsäure-Monohydrat dadurch darzustellen, daß man Pyritofengase durch konzentrierte Schwefelsäure durchstreichen läßt, welche das in den Gasen enthaltene SO_3 absorbiert. Aber in diesem Falle wird auch viel SO_2 aufgenommen, die Röstgase werden geschwächt und die erzeugte Säure wird durch ihren Gehalt an SO_2 für viele Zwecke unbrauchbar. Man muß auch bedenken, daß man die ganze Operation in der Kälte ausführen muß, und daß ein Strom von indifferenten Gasen selbst bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur schon etwas SO aus wirklichem H_2SO_4 wegführt, wie schon Marignac bewiesen hat. Mithin dürfte Messels Vorschlag kaum ausführbar sein.

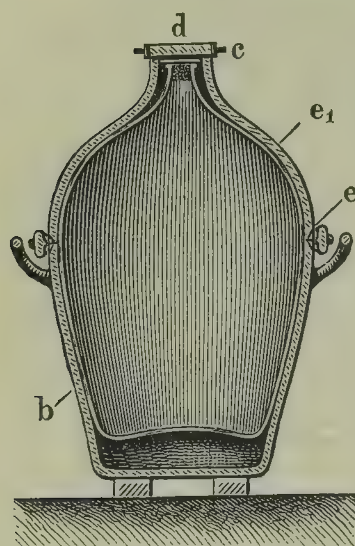
Verpackung und Versendung der Schwefelsäure.

Die Versendung der Schwefelsäure erfolgte früher fast allgemein in gläsernen Ballons von etwa 70 Liter Inhalt, welche meist in Weidenkörben mit Stroh verpackt, und deren herausragende Hälse noch weiter durch Strohseile geschützt werden. Sie sind durch irdene Stöpsel verschlossen, welche in geschmolzenen Schwefel getaucht und rasch aufgesetzt werden, damit der Schwefel erst nachher erstarrt; meist legt man noch einen Wulst von feuchtem Ton darum und überbindet das Ganze mit einem leinenen Lappen. Öfters, namentlich für geringere Entfernung, läßt man auch den Schwefel fort. Die Körbe halten nur kurze Zeit, wenn sie dem Wetter und der Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt sind, namentlich aber, wenn irgend welche Säure an sie kommt, und letzterer Fall ist sehr häufig schwer zu vermeiden; schon bei einmaligem Gebrauche, nach dem Ausleeren des Ballons, fließen leicht einige Tropfen Säure am Halse hinab und finden ihren Weg auf den Boden des Korbes, und auch der Fußboden des Lokales, in welchem sie stehen, ist oft schwer von Säure ganz frei zu halten. Daher werden denn auch die Böden der Körbe zu allererst schadhaft, und beim Heben der Ballons drückt dann der durch die Säure beschwerte Glaskörper den Boden durch und stürzt heraus. Man sollte darum nie aus unzeitiger Sparsamkeit einen irgend wie beschädigten Korb versenden, und manche Fabriken haben den Grundsatz, die ihnen zurückgesendeten leeren Ballons unter allen Umständen in frische Körbe zu packen. Bedeutend länger halten die Körbe, wenn man sie, was namentlich in England häufig geschieht, zu zwei Dritteln ihrer Höhe in Steinkohlenteer taucht. Auch findet man jetzt vielfach Körbe aus einem Geflechte von starkem Eisendraht, oder aus einem Gerüste von dünnem Bandeisen, geschützt vor Rosten durch einen starken Teerüberzug. In Nord-England kommen auch sehr viele „carboy-tubs" in Anwendung; das sind kleine, vom Küfer gefertigte, nach oben sich erweiternde Bottiche aus Holzdauben, mit eisernen Reifen gebunden, von solcher Höhe, daß nur 3 bis 5 cm des Ballonhalses heraussehen; der Ballon wird, wie gewöhnlich, mit Stroh eingesetzt, und dann ein rundes Stück Holz, das mit einem Loche für den Ballonhals versehen ist, als Deckel auf den Bottich aufgelegt und festgemacht. Diese Bottichballons sind freilich sehr schwerfällig und etwas teurer, aber bedeutend haltbarer als die Korbballons, und sie gewähren den großen Vorteil, daß die Eisenbahnen es erlauben, dieselben in zwei Reihen übereinander zu stellen, was bei Korbballons nie gestattet wird. Solche Holzverpackung (Kübel) für Glasballons wird neuerdings auch in Deutschland angewendet. In Amerika werden kubische Kisten angewendet, durch ein eisernes Band zusammengehalten, in welche die Glasballons mit Seegras eingesetzt werden; die Kosten derselben belaufen sich auf $^1/_3$ Dollar pro Zentner. In Frankreich (auch in Außig) benutzt man oft Tonkrüge von derselben Masse, aus der die Bombonnes gemacht werden; diese können in der Fabrik selbst ohne Korbverpackung aufgestellt werden, müssen aber zum Versand ebenfalls in Körbe gepackt werden. An Ort und Stelle (in Beauvais) kosten solche Krüge von der Größe gewöhnlicher Schwefelsäureballons $1^1/_2$ Francs.

Zuweilen werden die Glasballons mit Kieselgur umgeben, welches im Falle eines Bruches die Säure aufsaugt, während sie bei Strohverpackung ausläuft und die Arbeiter verletzen oder die Eisenbahnwagen beschädigen kann. (Diese Verpackung ist besonders für Salpetersäure zu empfehlen, welche bei Berührung mit Stroh eine Entzündung veranlassen kann.)

Garners Ballonkorb (Engl. Pat. Nr. 3190, 1883) ist aus zahlreichen dünnen, elastischen Holzstäben aufgebaut. Die Basis besteht aus zwei dünnen, konischen, konzentrischen Ringen, 5 bis 6 cm weit. Die Stäbe werden in gleich weiten Abständen zwischen den beiden konischen Ringen befestigt und Holzreifen werden daran auswendig und inwendig in geeigneter (aber sehr unklar beschriebener) Weise befestigt.

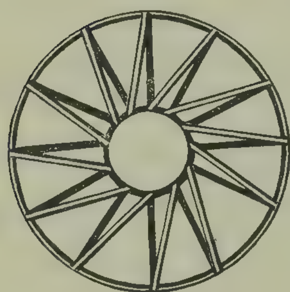
Fig. 443.



Schleicher (Deutsch. Pat. Nr. 18112) nimmt dicht passende Weidenkörbe, deren oberer Teil mit dem unteren durch Drahtbefestigungen verbunden und abnehmbar ist (Fig. 443).

Die Marple Chemical Company zu Marple bei Stockport verkauft „Ballonschützer" (Carboy-Protektors) von der Fig. 444 gezeigten Form, welche, oben auf den Ballon gelegt, ihn in der Art schützen, daß man ohne Bruchgefahr vier Reihen aufeinander stellen kann.

Fig. 444.



Verschiedene Vorrichtungen sind zur Entleerung von Säureballons erfunden worden. Einige derselben bestehen aus eisernen Rahmen, welche zum Umkippen eingerichtet sind, andere in Apparaten, welche in dem Halse der Ballons angebracht werden und in der Art einer Laboratoriums-Spritzflasche funktionieren; eine Beschreibung und Zeichnung davon haben wir schon auf S. 441 f. gegeben. Hierbei wird der erforderliche Luftdruck vermittelst einer kleinen Druckpumpe oder einer Kautschukkugel mit Tretvorrichtung hervorgebracht. Diese und weitere Vorrichtungen der Art beschreibt Oppler in seinem Berichte über die Berliner Unfall-Verhütungs-Ausstellung (Chem. Industr. 1889, S. 528).

Die Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation hat einen Apparat zum Transporte von Säureballons patentiert, bei welchem keinerlei Zug auf die Handgriffe oder andere Teile der Körbe ausgeübt wird, so daß man die Ballons selbst in schadhaften Körben handhaben kann (Deutsch. Pat. Nr. 8305; Fischers Jahresb. 1886, S. 236). Auch verwendet man Handwagen, auf denen man die Ballons in Ketten aufhängt (Fig. 445).

Mauser (Engl. Pat. Nr. 11695 und 21986, 1902) wendet eine Vorrichtung an, um den Ballon in dem äußeren Transportgefäße elastisch schwebend zu erhalten.

Junkers (Chem.-Ztg. 1902, S. 582) verwendet zum Füllen von Säureballons einen Trichter, dessen cylindrische Glocke oben geschlossen ist und zwei Öffnungen besitzt. Die eine derselben dient zum Einlaufen der Flüssig-

keit; die andere, mit einem Tubulus versehen, kann durch ein Abzugsrohr zur Ableitung der etwa sich entwickelnden Dämpfe benutzt werden. Wenn dieser Trichter sowohl gegen den Einlaufhahn, wie auch gegen den Ballon durch Gummischeiben abgedichtet ist, so wird jeder Substanzverlust und Beschädigung der Ballonkörbe u. s. w. durch Spritzen verhindert (unter Musterschutz von Max Koehler u. Martini in Berlin hergestellt).

Trotz aller Vorsicht kommt es sehr häufig vor, daß die Ballonflasche einen Sprung bekommt, sei es beim Manipulieren oder beim Rütteln in den Eisenbahnwaggons, und die ausfließende Säure geht dann nicht allein verloren, sondern richtet häufig auch großen Schaden an. Die Bahnverwaltungen, Dampfschiffsgesellschaften u. s. w. nehmen daher Säuren (dies gilt natürlich von allen in Ballons versendeten Mineralsäuren) nur auf Risiko des Ver-

Fig. 445.



senders, oder zu enorm erhöhten Frachten an, befördern sie meist nur mit bestimmten Zügen, und müssen unter allen Umständen, wegen der „sperrigen" Natur der Ware, einen viel höheren Frachtsatz auf solche Ballons legen, als das Gewicht der Ware entspricht. Ein Waggon, welchen man mit 10 Tonnen von Waren in Fässern belegen könnte, nimmt nur etwa $2^1/_2$ Tonnen Schwefelsäure in Ballons auf. Es steigern sich also die Kosten für Befrachtung in sehr hohem Grade, je mehr totes Gewicht und Volumen man mitschicken muß, und als solches totes Gewicht ist das Wasser zu bezeichnen, welches die 60 grädige Schwefelsäure noch im Vergleich zu 66 grädiger Säure enthält.

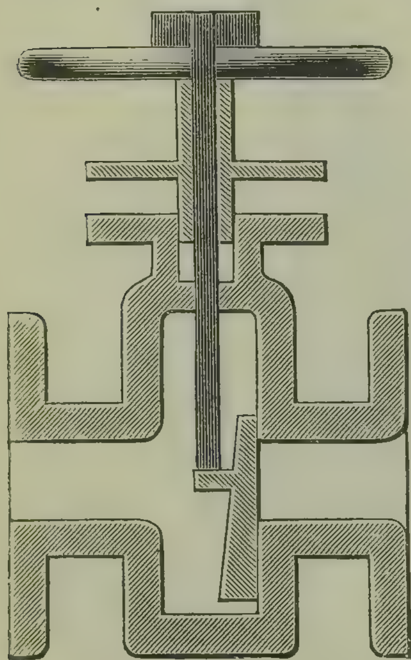
Auch die Kosten der Verpackung selbst kommen sehr erheblich in Anschlag; sie sind freilich ungemein verschieden, je nach dem billigeren oder teuereren Bezuge von Glasballons u. s. w., dürften aber kaum unter 4 Mk. pro 100 kg Säure herabgehen, und betragen also bei 60 grädiger Säure (71° D.), welche

nur 78 Proz. SO_4H_2 enthält, erheblich mehr als bei 66 grädiger Säure (84° D.) mit 93 Proz. SO_4H_2. Freilich werden die leeren Ballons meistens zurückgesendet, aber es ist dabei immer sehr viel Bruch, und auf längere Entfernungen wird die Rückfracht zu teuer.

Es geht aus obigem hervor, daß es nur bis zu einer gewissen, nach Lokalverhältnissen sehr verschiedenen Entfernung lohnen wird, Schwefelsäure von nur 60° B. oder allenfalls 62° zu versenden; wenn die Entfernung größer wird, so wiegen die Mehrkosten der Verpackung und des Transportes die Extra-Konzentrationskosten auf oder überschreiten sie gar, und die Konsumenten ziehen es daher vor, die 66 grädige Säure zu beziehen, weil sie ihnen schließlich billiger zu stehen kommt. Es ist freilich nicht zu leugnen, daß in vielen Fällen es nur Gewohnheit, oder richtiger gesagt, Unkenntnis der Konsumenten ist, welche sie bewegt, 66 grädige Säure zu beziehen, wo die 60 grädige Säure sich in der Tat schon billiger stellen würde.

Für große Abnehmer und besonders bei größeren Entfernungen zu Lande sind Glasballons für den Transport von Schwefelsäure fast ganz abgekommen. Schon längere Zeit wurden Blei- oder Kupfergefäße für diesen Zweck benutzt, aber diese sind durch schmiedeiserne Gefäße, besonders „Kesselwagen“, ersetzt worden. Balmain u. Menzies patentierten 1869 die Anwendung von Schmiedeisen für diesen Zweck; doch scheint es schon vor ihnen hier und da im Gebrauche gewesen zu sein, während es erst von 1880 allgemein geworden ist. Die Säure wirkt um so weniger auf das Eisen, je stärker sie ist, aber man kann selbst Kammersäure in Eisen transportieren, vorausgesetzt, daß sie frei von Verunreinigungen, z. B. Salpetersäure, ist, und daß keine Luft zutreten kann — letzteres, weil sich Feuchtigkeit auf der Oberfläche kondensiert, eine Schicht von dünner Säure bildet und an dieser Stelle das Eisen zerfrißt.

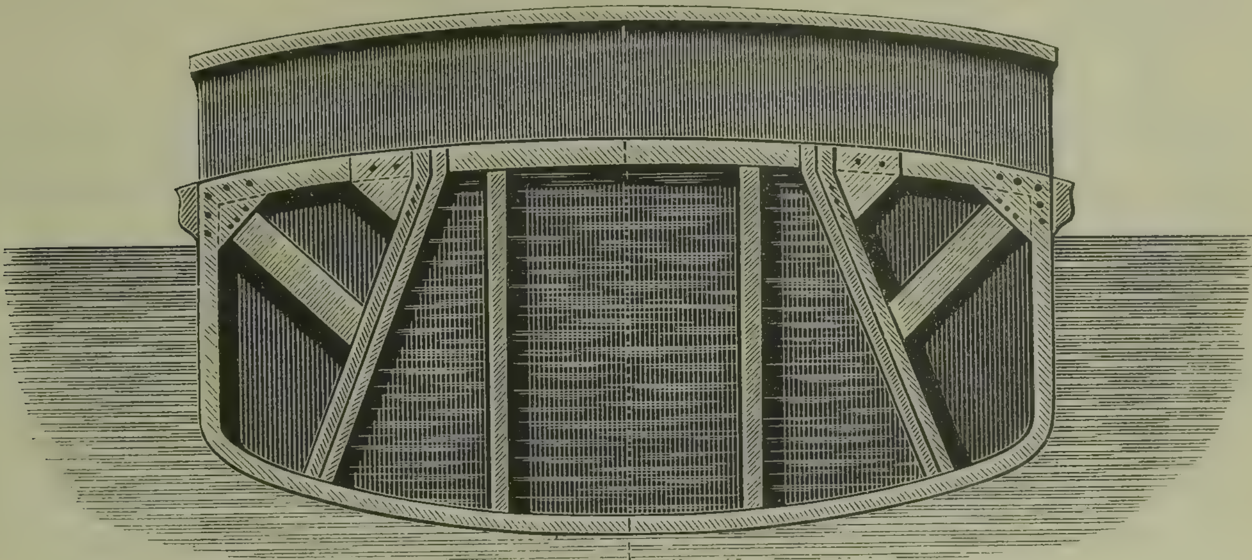
Fig. 446.



Man macht die eisernen Säurebehälter zuweilen von eckigem Querschnitt, wie gewöhnliche Güterwagen; aber diese sind fast ganz durch cylindrische, kesselförmige Behälter von 10 Tons Fassungsraum verdrängt worden. Ein großer Vorteil der letzteren ist der, daß sie größerem Drucke widerstehen können; man kann sie daher am Verbrauchsorte mit einer Einrichtung zum Ausblasen der Säure in einen Vorratsbehälter versehen, so daß man die Kesselwagen sofort entleeren und zurücksenden kann. Kleinere Behälter dieser Art mit 2 bis $2^1/_2$ Tons Inhalt kann man für Achsentransport benutzen. Man macht sie für stärkere Säure meist aus Blech von 9 bis 10 mm, für Kammersäure 8 mm stark. Die Bleche müssen sehr gut genietet und ganz dicht verstemmt werden, da natürlich bei irgend welchem Lecken die Außenseite stark angegriffen wird, obwohl man selbstverständlich die Gefäße außen mit Eisenlack gründlich anstreicht. Die leeren Gefäße müssen immer dicht verschlossen gehalten werden; alle zeit-

weilig der Luft auszusetzenden Teile, z. B. Mannlöcher, werden mit Blei ausgekleidet.

Fig. 447.



Die Entleerung erfolgt mittels eines Hebers oder eines im rechten Winkel geformten Ventilhahns, wie in Fig. 446, oder vermittelst einer durch einen eisernen Quetschhahn verschlossenen Kautschukschlauches. Kautschuk kann man jedoch nur bei Kammersäure anwenden. Ventile macht man aus gewöhnlichem Rotguß, nicht aus Phosphorbronze, die der Säure nicht so gut Widerstand leistet. Die eiserne Spindel des Ventils wird bis zum Schraubengewinde mit Hartblei umkleidet und die Stopfbüchse mit Asbest gepackt.

Fig. 448.

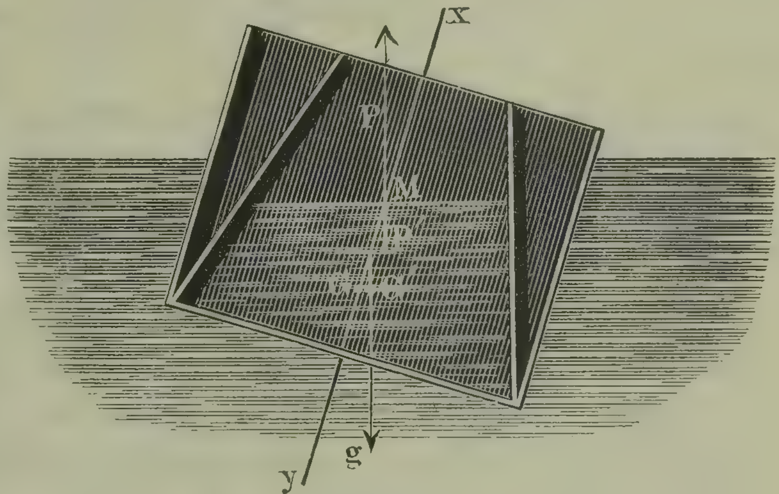
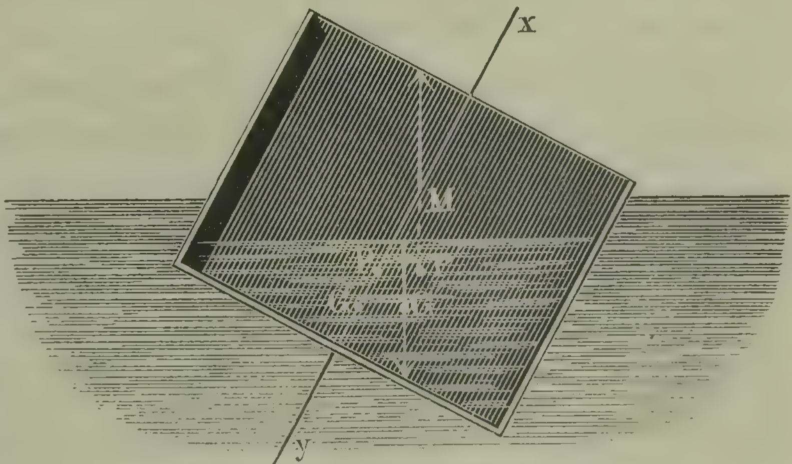


Fig. 449.



Über die Reinigung der Schwefelsäure-Kesselwagen vergl. Nörrenberg, Chem. Ind. 1896, S. 553.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln wird in den eisernen Kesselwagen gewöhnlich ein wenig Gas erzeugt, welches beim Öffnen derselben ein Herumspritzen von Säure verursacht und dadurch Menschen verletzen kann. Dies wird durch eine von Vorster u. Grüneberg getroffene und von Oppler a. a. O. beschriebene Einrichtung vermieden. Oben auf dem Kesselwagen befindet sich ein Rohr und innerhalb desselben ein anderes, welches am Boden geschlossen und oben offen

ist. Der so gebildete ringförmige Raum ist oben geschlossen und unten offen. Das innere Rohr hat unten seitliche Öffnungen, durch welche das im Kesselwagen erzeugte Gas zuerst in das innere Rohr und dann nach außen entweicht, während die mitgerissene Säure sich in dem ringförmigen Raume sammelt und zurückläuft.

Wo man die Säure auf Kanälen transportiert, kann man die Boote gleichfalls als Behälter einrichten, indem man sie zu diesem Behufe mit Blei füttert, welches sich hierzu besser als für Eisenbahnwagen eignet; auch Eisen kann man hierzu anwenden. Nach Kuhlmann Sohn (Soc. industr. du Nord de la France, 1878) bringt man dabei, um die unangenehmen und selbst gefährlichen Verrückungen des Schwerpunktes bei Schwankungen des Säurespiegels zu verhindern, Längsscheidewände an, welche zu beiden Seiten einen sich nach oben erweiternden Luftraum herstellen, und dadurch bei Schwankungen ein Umkippen unmöglich machen. Fig. 447 zeigt den Durchschnitt eines solchen Kahnes, und Fig. 428 die geringe Verschiebung seines Schwerpunktes G nach G' bei Schwankungen, gegenüber der großen Verschiebung bei einem gewöhnlichen Gefäße, wie es Fig. 449 zeigt.

Holden (Engl. Pat. Nr. 3805, 1877) bewahrt Säuren in hölzernen Gefäßen auf, welche (nach vorheriger Erwärmung) mit Paraffin überzogen sind. Die Fugen werden mit einer Lösung von Guttapercha in Naphtha gedichtet.

Für Seetransport nimmt man meist mit Blei ausgekleidete Holzkisten; Eisen würde vermutlich auch hier besser sein. Das hierzu angewendete Blei sollte ein wenig Antimon enthalten, um nicht durch Wasserstoffentwickelung ein Aufblasen hervorzurufen (vergl. S. 177).

Vorster u. Grüneberg (Deutsch. Pat. Nr. 24 748) schlugen folgendes Verfahren mit besonderer Rücksicht auf Seetransport vor. Trockener und fein gemahlener Kieselguhr wird mit einem drei- bis vierfachen Gewichte starker Schwefelsäure gesättigt. Das Produkt behält selbst bei einem Gehalte von 75 Proz. Säure seine Pulverform und kann in mit Blei gefütterten Eisenblechgefäßen transportiert werden. Am Verbrauchsorte wird es mit Wasser verdünnt und die Säure vom Guhr getrennt, oder es wird, wie es ist, verbraucht. (Dieses Verfahren hat keinen Anklang gefunden, da man die Säure ebenso gut im flüssigen Zustande in eisernen Gefäßen transportieren kann.)

White u. Rickmann (Deutsch. Pat. Nr. 45 723) mischen zu ähnlichem Zwecke Schwefelsäure mit wasserfreiem Natrium- oder Magnesiumphosphat (Salzsäure mit Chlorcalcium oder Magnesiumchlorid), indem sie das Salz in der Säure durch Erwärmen auflösen und das Gemenge durch Abkühlung erstarren lassen. In vielen Fällen wird beim späteren Gebrauche das Salz nicht schaden; das Verfahren ist aber dennoch augenscheinlich nicht praktisch brauchbar.

Zehntes Kapitel.

Anordnung der Apparate einer Schwefelsäurefabrik nach dem Kammersystem; Betriebsresultate.

Obwohl, wie es sich von selbst versteht, keine festen Regeln für die Art der Anlage einer Schwefelsäurefabrik aufgestellt werden können, so sind doch einige Bemerkungen über diesen Gegenstand erforderlich. Zunächst muß bei einem Entwurfe darauf Rücksicht genommen werden, ob die Fabrik nur Kammersäure, oder 60grädige Säure, oder aber konzentrierte Säure liefern soll. Im ersteren Falle, also bei Düngerfabriken, Fabriken von schwefelsaurer Tonerde u. dergl. m., sind gar keine Konzentrationseinrichtungen erforderlich. Früher besaßen solche Fabriken sogar keine oder nur kleine Gay-Lussac- und Glovertürme. Aber obwohl die letzteren in diesem Falle nicht mehr starke Säure, als für den Betrieb des Gay-Lussacturmes erforderlich ist, zu liefern brauchen, und, da sie mehr als diese Menge liefern, man sie sogar manchmal mit Wasser speisen muß, um die Säure nicht allzu stark werden zu lassen, so ist es doch im Hinblicke auf den Salpeterverbrauch, das Ausbringen an Säure und selbst das Entweichen von sauren Gasen durchaus unrichtig, ohne Gay-Lussac- und Glovertürme, oder mit unzureichenden Apparaten der Art zu arbeiten.

Wo man eine Säure von 60 bis 62° B., aber nicht von besonderer Reinheit, braucht, also allgemein zur Sulfatfabrikation und für einige andere Zwecke, kann man ohne alle Schwierigkeit vermittelst des Gloverturmes sämtliche erzeugte Säure auf diesen Stärkegrad bringen. Wo man aber für den Verkauf oder für weitere Konzentration in Glas oder Platin reinerer Säure bedarf, da muß man Abdampfpfannen anwenden. Man kann diese entweder durch die Abhitze der Schwefel- oder Kiesöfen heizen und sie zu diesem Zwecke über den Öfen oder auch auf dem die Röstgase zum Gloverturme führenden Kanal aufstellen; in keinem dieser Fälle wird eine besondere Grundfläche dafür erfordert. Oder aber (was freilich für alle gewöhnlichen Fälle unnötig ist) man heizt sie durch besondere Feuerungen entweder von unten oder von oben, oder durch Dampf. In den meisten Fällen wird man dafür unterhalb der Bleikammern oder in deren unmittelbarer Nähe Platz finden.

Wo endlich ganz konzentrierte Säure gemacht werden soll, kann auch dies noch unterhalb der Kammern geschehen. Häufig, bei Glasretorten fast immer, wird jedoch ein besonderes Gebäude dafür bestimmt.

Indem wir auf die letzte Konzentration der Schwefelsäure gar keine Rücksicht mehr nehmen, sei folgendes über die Disposition der übrigen Apparate bemerkt. Am tiefsten situiert sind immer die Kiesöfen (resp. Schwefelöfen); nur muß natürlich noch Raum zur Abfuhr der Abbrände vorhanden sein. Die Öfen stehen also auf der Hüttensohle selbst, und im gleichen Niveau damit meist auch die Kiesbrecher, wenn solche vorhanden sind. Der Kies selbst kommt in großen Fabriken auf einer auf Böcken erbauten Eisenbahn an und wird zwischen den Böcken herab auf Lager gestürzt, um nach Bedarf zerkleinert und vor die Öfen gelegt zu werden. Da, wo die Zufuhr des Kieses ganz regelmäßig geschieht, kann man auch den Kiesbrecher so anlegen, daß die Erze aus den Eisenbahnwagen direkt durch den Kiesbrecher passieren und schon zerkleinert auf der Hüttensohle anlangen; dadurch wird das Heben derselben in den Fülltrichter des Kiesbrechers erspart. Wo man mit der Hand zerkleinert, oder wo das Erz in unregelmäßigen größeren Partien auf einmal anlangt, geht dies nicht gut an.

Ungebrochener Kies, namentlich kupferfreier, kann ohne großen Schaden im Freien lagern; nach dem Brechen soll er aber immer vor dem Regen geschützt sein. Er wird unmittelbar nachher gesiebt und das Grobe und der Staub besonders gelagert und über eine Brückenwage weg den Brennern zugeführt. Fast immer finden die Operationen des Kiesbrechens, Siebens und das Lagern der gebrochenen Kiese in dem Raume unter den Bleikammern statt. Bei größerer Höhe dieses Raumes kann man auch die Kiesöfen (und Schwefelöfen) selbst unterhalb der Kammern anbringen; anderenfalls sind sie in einem besonderen, fast immer unmittelbar an die Kammern anstoßenden Raume erbaut, was ich jedenfalls vorziehen möchte. Etwaige Kühlkanäle ziehen sich dann an einer Seite der Kammern entlang, oder sind auch auf deren Decke angebracht. Wenn die Öfen unter den Kammern angebracht sind, so muß der Raum zwischen den äußeren Kammerpfeilern durch eine leichte, durchbrochene Wand ausgefüllt werden, um den Wind von den Kiesöfen abzuhalten.

Die Salpeteröfen, wo solche vorhanden sind, sind meist am Ende der Brennerreihe angebracht und als Fortsetzung derselben gebaut.

Auch die Dampfkessel finden sich zuweilen unter den Kammern angebracht; besser jedoch legt man sie in einem anstoßenden Gebäude an, einmal, um durch den aus dem Sicherheitsventile ausblasenden Dampf nicht die Zimmerung des Kammerbodens zu beschädigen, zweitens um das Eisenblech des Kessels nicht der zufällig heruntertropfenden, über die Heber überfließenden Säure u. s. w. auszusetzen. Auch wird dann bei einer Explosion der Schaden nicht ganz so schlimm werden, als wenn die Kessel unter den Kammern ständen.

Da also die Kiesöfen auf der Hüttensohle stehen, die Kammern ohnehin immer erhöht fundiert sind, und das Gasrohr auch immer in den Oberteil der Kammer einmündet, so ist jedenfalls stets ein ziemlich hoch aufsteigendes Gasrohr erforderlich, und dadurch der Bedingung des Zuges Genüge geleistet.

Wenn nun aber ein Gloverturm vorhanden ist, so muß dieser zwischen die Kiesöfen und Kammern eingeschaltet werden. Zuweilen ließ man früher (vergl. S. 566) einige Kiesöfen ohne Verbindung mit dem Gloverturme, um durch ihre Hitze einen Salpeterofen zu betreiben und die Salpetergase direkt in die erste Kammer zu schicken; dies tut man jetzt selten oder nie, sondern es folgt auf die Reihe sämtlicher Kiesöfen eines Systemes der Salpeterofen und dann der Gloverturm; wo man flüssige Salpetersäure anwendet, fällt der Salpeterofen eben einfach weg. Der Gloverturm selbst muß jedenfalls so aufgestellt sein, daß seine Basis etwas höher als die Decke des Gaskanals über den Öfen liegt. Man kann dann das Röstgas bis zu dem Turme in horizontaler Richtung führen; gewöhnlich läßt man aber das Gasrohr etwas höher aufsteigen und dann mit leichter Neigung sich nach dem Turme zu senken, so daß etwa hineinspritzende Säure nach dem Turme zurückläuft. Gewöhnlich werden die Höhen des Gloverturmes und der Kammer so eingerichtet, daß das aus dem Turme austretende Gas in die Kammer unterhalb der Decke eintreten kann. So bekommt man guten Zug in die Kammer, unter der Voraussetzung eines gehörigen Abzuges am Austrittsende. Wo das nicht der Fall ist, bringt man den nötigen Zug zuweilen dadurch hervor, daß man das Gas in einem sehr hohen Gloverturme, oder aber in einem besonderen, vom Turme ausgehenden Rohre in die Höhe steigen und es dann wieder in die Kammerdecke hinabsteigen läßt (S. 603). Häufig werden jetzt auch Injektoren oder Ventilatoren zur Verstärkung des Zuges angewendet (S. 489). Umgekehrt finden sich an einigen Orten die Kammern so hoch aufgestellt, daß die Decke des Gloverturmes noch unter dem Boden der Kammern liegt, so daß man die Kammersäure direkt in den Turm laufen lassen kann und ihre Hebung erspart; dies findet sich in einigen englischen Fabriken und zu Oker.

Die Kammern selbst sind, wie früher erwähnt, so angelegt, daß ihre Böden entweder genau in derselben Horizontalebene liegen, oder so, daß die folgenden Kammern immer etwa 3 bis 8 cm höher als die vorhergehenden liegen; größerer Fall ist nicht nötig, wenn auch aus lokalen Ursachen oft vorhanden. Aus den Kammern geht nun das Abzugsrohr in den Gay-Lussacturm, welcher nur ausnahmsweise so hoch gestellt werden kann, daß dieses Rohr nicht abzusteigen braucht, was freilich jedenfalls vorzuziehen ist, wenn die Niveauverhältnisse es gestatten. Auch ist, wenn möglich, dafür zu sorgen, daß ein längerer Kühlkanal zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussacturme eingeschaltet werden kann.

Jedenfalls aber sollte man darauf sehen, den Gay-Lussac- und Gloverturm in eine Gruppe zu vereinigen, an deren Fuß dann die nötigen Säurebehälter, Luftpumpe, Druckkessel u. s. w. angebracht sind; dies erleichtert ihre Bedienung ganz ungemein. In großen Fabriken mit mehreren Kammersystemen vereinigt man dagegen lieber mehrere Glovertürme und jedenfalls mehrere Gay-Lussactürme zu einer gemeinschaftlichen Gruppe.

In den vorigen Auflagen d. B. waren, als Verdeutlichung der erwähnten Grundsätze und zur Wegleitung für den Entwurf von Kammersystemen, Zeichnungen von solchen gegeben worden. Um nicht von der ersten Auflage zu reden,

sind auch die Zeichnungen der zweiten Auflage (Fig. 355 u. 356 zu S. 692 ff.) in manchen Stücken heute als veraltet anzusehen. Auf meine Bitte hat sich Herr H. H. Niedenführ in entgegenkommendster Weise dazu bereit erklärt, mir Pläne für zwei verschiedene Fälle zu überlassen, wovon die für den ersten Fall bestimmten ausschließlich für dieses Buch angefertigt sind, die zweiten auch für eine andere Veröffentlichung benutzt worden sind. Der erste Fall ist der, wo man darauf verzichtet, die in diesem Werke ausführlich beschriebenen neueren Methoden zur Verringerung des Kammerraumes anzuwenden, und wo man eben nur ein gutes Kammersystem alten Stiles haben will. Ein solches wird in den Tafeln Fig. 450 bis 453 gezeigt, welche Dimensionen und Einrichtungen zeigen, wie sie heute für den gegebenen Fall als zweckmäßig und erprobt gelten können. Bei dem notwendigerweise gewählten kleinen Maßstabe mußten konstruktive Einzelnheiten über den Bau der Kammern und Türme, sowie die erforderlichen Nebenapparate fortbleiben, und muß der Leser dafür auf das 5. Kapitel verwiesen werden; namentlich auch für die in Fig. 228 und 229 zu S. 475 nach Benker gezeigten französischen Kammern und die in Fig. 168 bis 175, S. 389 f. nach Falding gegebenen Einzelnheiten für englisch-amerikanische Kammern.

Niedenführ hat das System für die ziemlich große Produktion von 20000 kg H_2SO_4 in 24 Stunden entworfen, weil heutzutage nur große Kammersysteme in durchaus ökonomischer Weise betrieben werden können. Der Fachmann wird aus den hier gegebenen Plänen immerhin auch für andere Fälle viele Belehrung schöpfen können, um so mehr, als überall die Maße eingeschrieben sind.

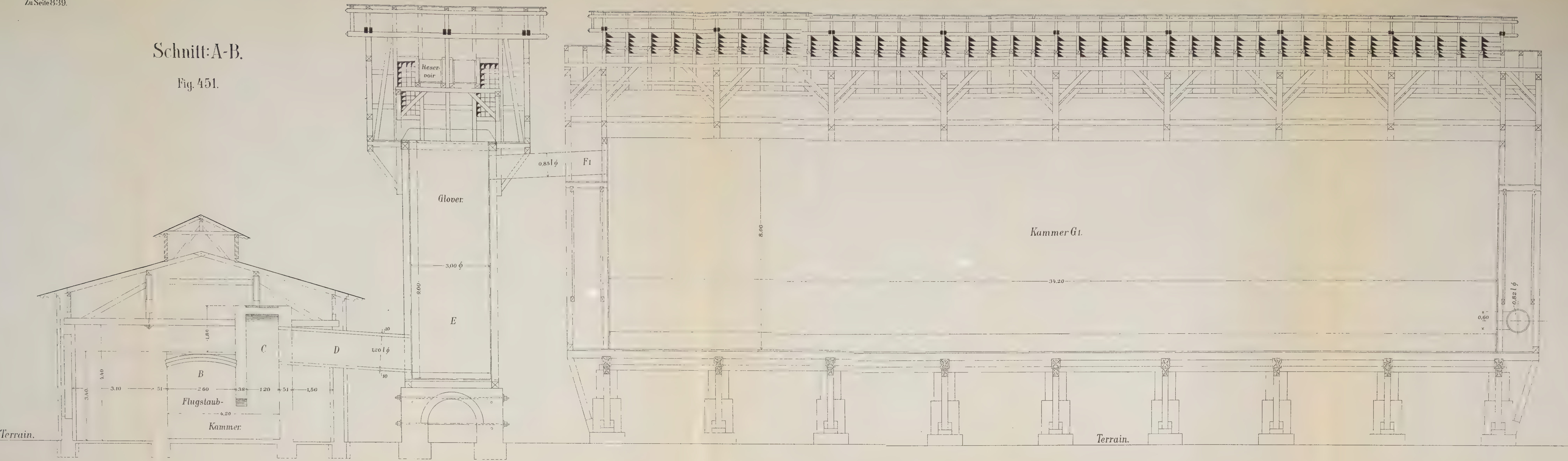
Zur Abröstung des Schwefelkieses (es ist hier Stückkies angenommen) dienen die 12 Kilns A_1 bis A_{12}. Die Röstgase streichen durch die Flugstaubkammern B und treten durch den aufsteigenden Gaskanal C und ein mit säurefesten Steinen gefüttertes Gußeisenrohr D in den Gloverturm E, aus dem sie durch die Rohre F_1 und F_2 der ersten Kammer G_1 oben zugeführt werden. Diese verlassen sie in der entgegengesetzten Wand unten durch die drei Rohre $H_1 H_2 H_3$, die in ein gemeinschaftliches Rohr H einmünden, das aufsteigt und die Gase bei $H_4 H_5 H_6$ in die zweite Kammer G_2 oben einführt. In gleicher Weise treten aus G_2 die Gase durch $I_1 I_2 I_3$ aus, steigen in I gemeinschaftlich auf und münden durch $I_4 I_5 I_6$ in die dritte Kammer G_3. Der Zweck der Verteilung der Gase auf je drei Ein- und Ausführungsrohre ist der, den ganzen Kammerquerschnitt für den Prozeß auszunutzen und tote Räume zu vermeiden.

Aus der dritten Kammer treten die Abgase durch die lange Leitung K, wo sie gekühlt und getrocknet werden (die sich hier kondensierende dünne Säure wird am tiefsten Punkte abgelassen, ohne in den Gay-Lussacturm gelangen zu können), hintereinander in die beiden Gay-Lussacs L_1 und L_2. Aus L_2 gelangen sie direkt ins Freie, wenn man es nicht vorzieht, sie mit einer Esse abzusaugen oder, was noch besser ist, durch Ventilatoren (S. 489 ff.) eine zwangsläufige, von anderen Einflüssen unabhängige Gasbewegung zu veranstalten.

Der gesamte Kammerinhalt beträgt etwa 8800 cbm, was nach den bisherigen Erfahrungen in den besseren deutschen Kammeranlagen für die Tages-

Schnitt: A-B.

Fig. 451.



Grundriss.

Fig. 450.

A- -B
C- -D
E- -F
Flugstaubkammer
A1 A2 A3 A4 A5 A6 A7 A8 A9 A10 A11 A12
B C D E F1 F2
R1 R2 R3 R4 R5 R6 R7 R8
vom Gay-Lussac I
vom Kammer III
vom Glover
vom Gay-Lussac II
Kühler S1
Kühler S2
Gay-Lussac L1 14,00 mtr. hoch.
Gay-Lussac L2 14,00 mtr. hoch.
P1 P2 P3 P4
J J1 J2 J3 J4 J5 J6
K
M M1 M2 M3 M4 M5 M6 M7 M8 M9 M10 M11 M12
Dampfleitung
Kammer G1
Kammer G2
Kammer G3
H H1 H2 H3 H4 H5 H6
Condenswasserabfluss

Friedr. Vieweg & Sohn

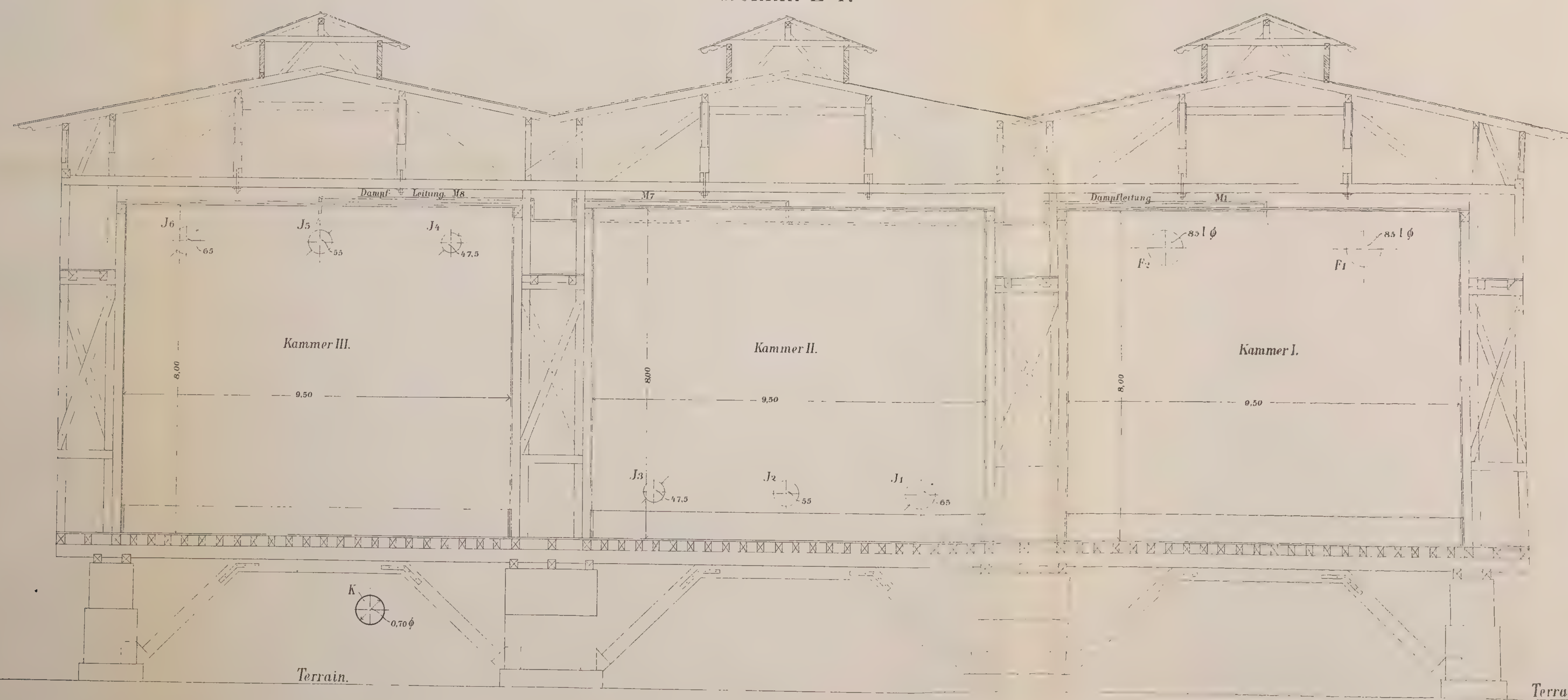
Fig. 452.

Schnitt: C-D.

Reservoir.
Gay-Lussac.
L1.
14,00 mtr. hoch.
nach Gay-Lussac II.
Kammer G3.
K.
nach
Gay-Lussac I
aus Kammer III.
0,70 mtr. l. ϕ.
Stückkies
Oefen.
Terrain.
Terrain.

Fig. 453.

Schnitt: E-F.



Massstab 1:100.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

produktion von 20 000 kg H_2SO_4 in Form von Kammersäure benötigt wird, wenn man von Reaktionstürmen (S. 417 ff.) und anderen speziellen Apparaten zur Beschleunigung der Reaktion absieht (vergl. S. 397 u. 413 über Kammerräume unter anderen Verhältnissen, insbesondere auch bei „Intensivproduktion").

Der Gloverturm ist in seiner unteren Hälfte mit hochkantig netzwerkartig aufgebauten Steinen, in der oberen mit Schalen gefüllt gedacht. Von den Gay-Lussactürmen ist der erste mit Schalen, der zweite mit Koks ausgesetzt angenommen.

Fig. 450 zeigt den Grundriß der Gesamtanlage, in dem die unter den Kammern befindlichen Reservoire zur Aufnahme der aus den Türmen abfließenden Säure punktiert eingezeichnet sind; ebenso sind die über den Türmen befindlichen Säurebehälter punktiert angedeutet. Fig. 451 zeigt einen senkrechten Längsschnitt nach der Linie A bis B, durch Flugstaubkammern, Glover und Kammer. Fig. 452 einen senkrechten Längsschnitt C bis D, der durch die Öfen durchgeht und einen Gay-Lussac und die Kammer G_3 in Ansicht darstellt. Fig. 453 einen senkrechten Querschnitt EF durch das Kammergebäude.

Das Kammergebäude ist nach dem auf den Werken der Rhenania üblichen, praktischen und billigen Bauschema ausgeführt. Die Kammern ruhen auf gemauerten Pfeilern, deren durch die Konstruktion bedingte geringe Anzahl eine gute Ausnutzung des Raumes unter den Kammern für anderweitige Zwecke gestattet. Die eigentliche Kammeretage ist in Holz verschalt; das Dach ist ein Pappdach mit Laterne zur Lüftung des Inneren.

Die Dampfanlage ist auf dem Plane nicht vorgesehen, da man wohl diese am besten als Zentralanlage gleichzeitig für etwaige andere Fabrikationen ausführen wird. Aus dieser kommt der Kammerdampf durch eine 50 mm im Lichten weite Leitung M (Fig. 450 u. 453), an der die Abzweigungen M_1 bis M_{10} von 20 mm lichter Weite den Dampf in die Mitte der Kammerdecken abführen. Das aufsteigende Rohr, das den Dampf von der Kesselanlage oben nach der Kammer bringt, erhält im tiefsten Punkte eine Kondenswasserableitung. Ebenso erhalten die Hauptleitungen M oben bei den Kammern ein größeres Gefälle nach M_{11} und M_{12}, welche beiden Leitungen das Kondenswasser abführen. [Über Speisung der Kammern mit Wasserstaub vergl. S. 470 ff.]

Zur Bedienung des Glovers dienen die beiden Reservoire R_1 und R_2 oben auf dem Turme, eines für Nitrose, das andere für Säure aus Kammer G_3. Unten läuft die Säure aus dem Glover durch zwei Kühler S_1 und S_2 in das Reservoir R_5 und wird aus diesem durch Pulsometer P_1 nach dem Reservoir R_4 gedrückt, das den Gay-Lussac L_2 bedient. Die aus diesem abfließende schwache Nitrose geht nach R_6 und wird durch Pulsometer P_2 nach R_3 gehoben, um sich im Gay-Lussac L_1 zu verstärken. Aus diesem läuft sie nach R_7 und kommt durch Pulsometer P_3 nach R_1 auf den Glover. R_2 erhält Säure aus der dritten Kammer mittels des Pulsometers P_4.

Herr Niedenführ hat auf mein Ersuchen auch einen auf seinen Erfahrungen und den 1902 geltenden Preisen beruhenden Kostenanschlag für das im obigen dargestellte Projekt angefertigt, wie folgt:

I. Grund und Boden etwa 2500 qm zu 20 Mk.		50 000 Mk.
II. Gebäude, 350 qm Grundfläche des Ofengebäudes zu 24 Mk.	8 400 Mk.	
Kammergebäude von 1345 qm Grundfläche, gemauerte Pfeiler, Kammeretage in Holz verschalt, Pappdach, hölzerne Kammergerüste, pro Quadratmeter zu 44 Mk. .	59 180 „	
Turmsockel und Gerüst	2 420 „	
Diverses Bauliches, einschl. Dampfkesselgebäude	6 000 „	76 000 „
III. Dampf- und Maschinenanlage.		
Dampfkessel 40 qm Heizfläche mit Einmauerung	6 000 Mk.	
Luft- und Wasserpumpe	2 400 „	
Dampf-, Luft- und Wasserleitungen . . .	2 500 „	
Pulsometer mit Montage und Leitungen für Säuren	4 100 „	15 000 „
IV. Kiesöfenanlage.		
12 Stückkiesöfen	18 000 Mk.	
Flugstaubkammern, Salpeterzersetzung und Verbindung zum Glover	4 500 „	22 500 „
V. Kammern und Türme.		
240 000 kg Blei, die 100 kg mit Lötlohn und Hilfsmaterialien zu 32,50 Mk. . .	78 000 „	
Material zur Gloverfüllung und Kosten des Aussetzens	6 000 „	
Material zu zwei Gay-Lussacs und Aussetzen	9 500 „	
Diverses zu Türmen und Kammern . . .	6 500 „	100 000 „
VI. Unvorhergesehenes		26 500 „
		290 000 Mk.

Für den zweiten Fall, d. h. die Errichtung eines Kammersystems unter Benutzung der in den letzten Jahrzeiten gewonnenen Erfahrungen über Einrichtungen zur Verminderung des Kammerraumes durch Reaktionstürme, geben wir aus Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 250 f. die Beschreibung eines von Niedenführ entworfenen Systems, mit einer nach den neuesten Erfahrungen auszuführenden rationellen Kombination von Kammern und Produktionstürmen, für eine Tagesproduktion von 20 000 kg als Monohydrat gerechneter Säure. Die dazu gehörigen Zeichnungen Fig. 454 bis 459 bin ich durch Herrn Niedenführs Entgegenkommen in der Lage hier in größerem und deutlicherem Maßstabe als in jener Veröffentlichung wiedergeben zu können. Als Rohmaterial ist hier Feinkies

Fig. 454.

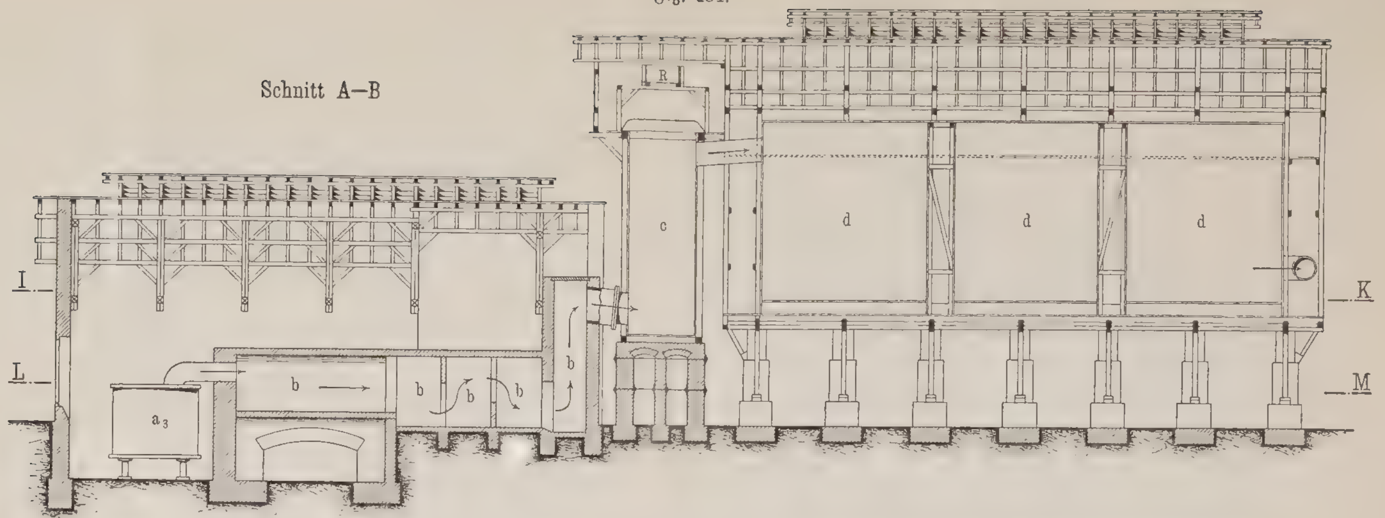


Fig. 455.

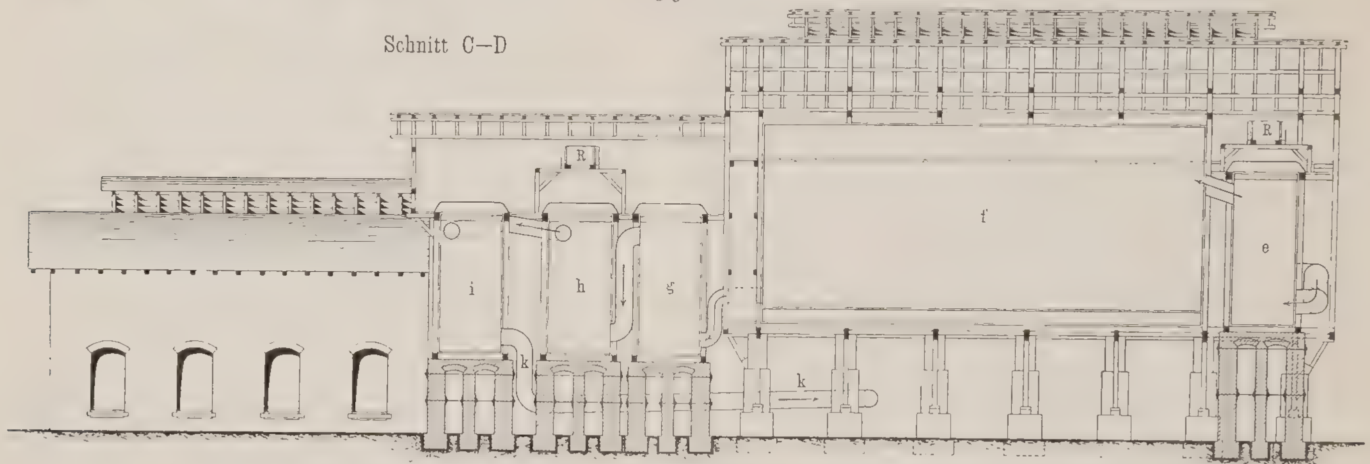
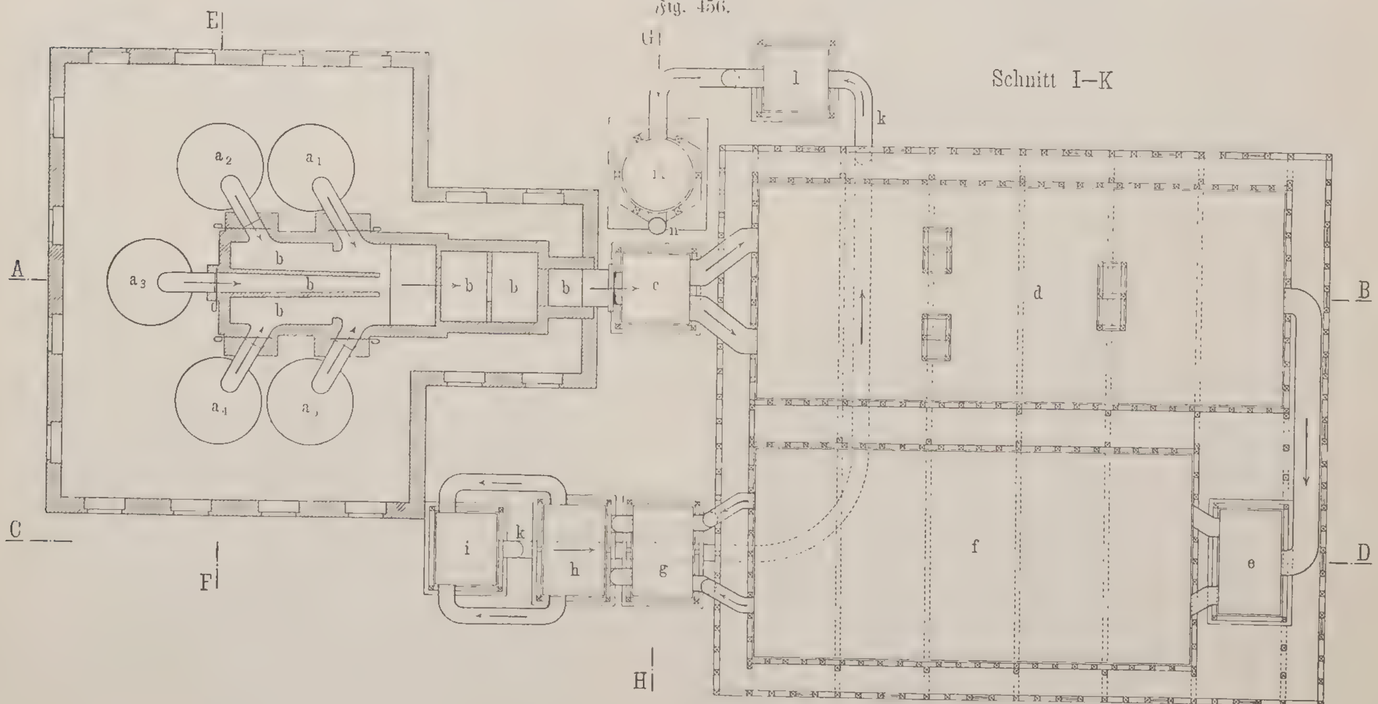


Fig. 456.



gedacht, der in den fünf mechanischen Röstöfen a_1, a_2, a_3, a_4 und a_5 abgeröstet wird. Die Gase vereinigen sich in den Flugstaubkanälen *b*. Zum Ausgleich des durch letztere bedingten Zugverlustes werden sie mit entsprechendem Auftrieb in den Gloverturm *c*, und dann in die erste Kammer *d*

Fig. 457.

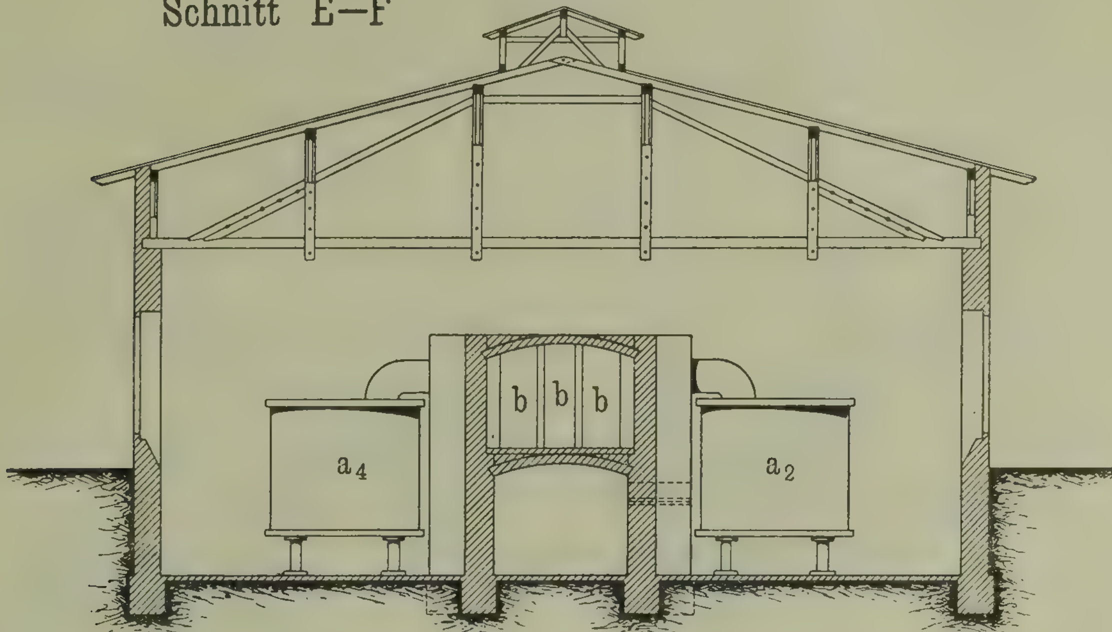
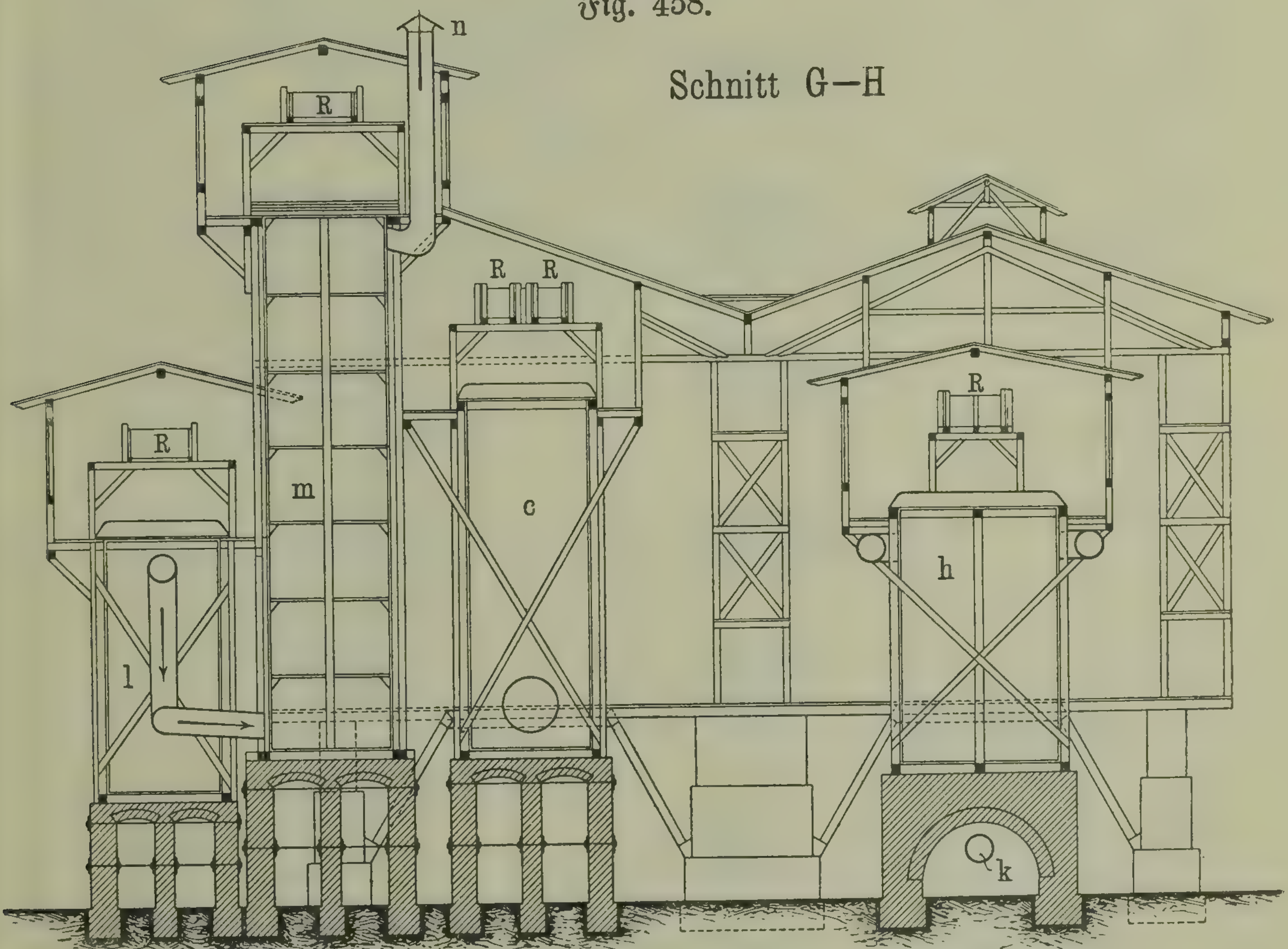


Fig. 458.



geführt, die einen Inhalt von 1820 cbm hat und mit Luftschächten oder mit Th. Meyerscher Wasserkühlung (S. 397) versehen sind. Nach *d* kommt der erste Plattenturm *c* mit 10 Lagen von 30 cm Abständen zu je 28 Platten, und einem Querschnitt von 4,5 × 2,7 m (Bleimaß). Auf diesen folgt eine zweite Kammer *e* von 1516 cbm Inhalt, und dann drei weitere Plattenappa=

rate, *g*, *h*, *i*; der erste mit 12 Lagen von 20 cm Abstand zu je 24 Platten und 4 × 2,7 m Querschnitt; der zweite mit 14 Lagen von 20 cm Abstand zu je 24 Platten, 4×2,7 m, der dritte mit 18 Lagen von 10 cm Abstand zu je 20 Platten, 3,3×2,7 m Querschnitt. Dann gehen die Gase durch eine lange Leitung *k* in den als Vor-Gay-Lussac dienenden Plattenturm *l* mit 20 Lagen

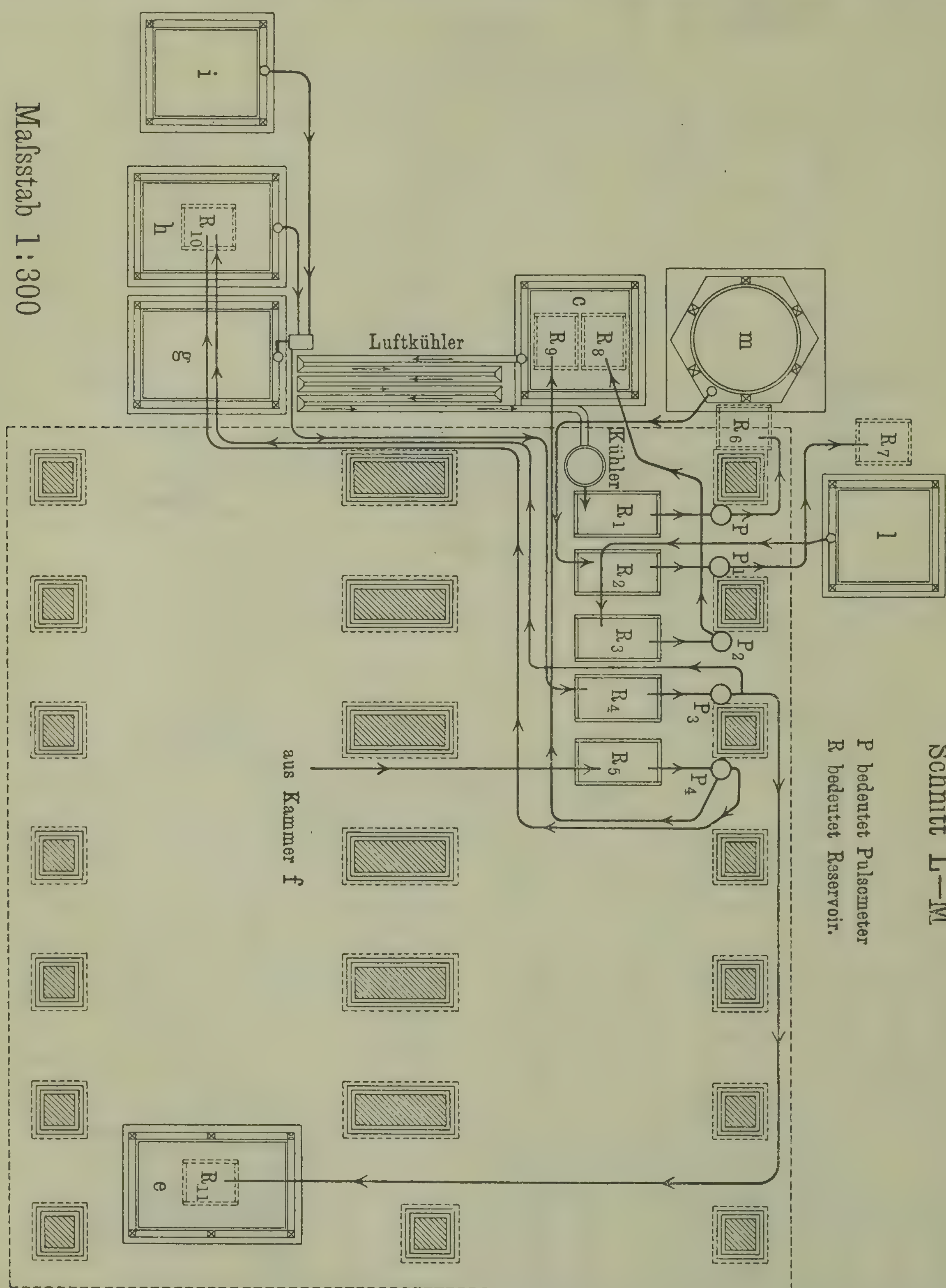


Fig. 459.

zu 16 Platten und in den Haupt-Gay-Lussac *m*. Zur Gasbewegung wird zweckmäßig zwischen die beiden Gay-Lussacs ein Ventilator eingeschaltet.

Die Säurezirkulation ersieht man deutlich aus der (in obiger Quelle nicht gegebenen) Zeichnung Fig. 459. Aus dem Gloverturme *c* geht die Säure durch einen Luft- und Wasserkühler in den Behälter R_1. Ein Pulsometer *P* pumpt sie in den Behälter R_6 über dem Gay-Lussac *m*. Von dessen Boden

geht sie nach Behälter R_2, durch P_1 nach R_7 über dem Platten-Gay-Lussac, von diesem nach Behälter R_3 und wird nach Behälter R_8 über dem Glover gepumpt. Die Kammersäure läuft nach Behälter R_5 und wird teils nach Behälter R_9 über dem Glover, teils nach R_{10} über den Plattentürmen g, h, i gepumpt. Aus diesen läuft sie nach Behälter R_4, wird nach R_{11} über dem Plattenturm e gepumpt und läuft dann in die Kammer. Auf den übrigen Zeichnungen ist alles dies ebenfalls durch Pfeile veranschaulicht.

Die Leistung aller einzelnen Apparate berechnet Niedenführ wie folgt:

	kg H_2SO_4
Kammer d = 1819 cbm zu 4 kg H_2SO_4	7 276
Plattenturm e = 280 Platten zu 12½ kg H_2SO_4 .	3 500
Kammer f = 1516 cbm zu 2 kg H_2SO_4	3 032
Plattenturm g = 240 Platten zu 8 kg H_2SO_4 . .	1 920
" h = 288 " " 4½ kg H_2SO_4 .	1 296
" i = 320 " " 2 kg H_2SO_4 . .	640
Gay-Lussac-Glovertürme	2 336
	20 000

Die Baukosten eines solchen Systemes werden S. 859 aufgeführt werden.

Über die Anordnung von Schwefelsäuresystemen in Amerika finden sich interessante Angaben bei Falding (Mineral Industry 8, 579 und 9, 617) und Gilchrist (Journ. Chem. Ind. 1899, p. 459); vergl. auch S. 389 ff.

Für französische Verhältnisse vergleiche man die von Herrn F. Benker erhaltenen Mitteilungen S. 475 ff., die vor allem den „Intensivbetrieb" betreffen, und die dazu gehörigen Zeichnungen, Fig. 228 und 229. Als Beispiel der Anlagekosten für französische Fabriken mögen dienen die Angaben von Sorel über die wirklichen Anlagekosten des Systems D zu L'Oseraie, abgesehen vom Werte des Grund und Bodens:

1. Gebäude.		
Kammerhaus (massiv)	50 700,90	Frcs.
Ofenhaus (massiv)	15 147,15	"
Kesselhaus "	9 269,10	"
Fundamente und Zimmerwerk für Glover- und Gay-Lussactürme	14 604,35	"
Hauptzugkanal	4 940,55	"
Kamin (40 m hoch, 2 m innere Weite) . . .	13 088,35	"
	106 750,40	Frcs.
2. Apparate.		
Kiesöfen	31 686,70	Frcs.
Gloverturm	26 188,75	"
Kammern (4500 cbm)	74 131,80	"
2 Gay-Lussactürme, 20 m hoch	22 804,10	"
Austrittsrohr	6 157,15	"
Dampfröhren	4 541,25	"
Säurebehälter und Druckkessel	15 144,55	"
Werkzeuge	943,05	"
	181 597,35	Frcs.

3. Dampfkessel und Maschinen.

2 Dampfkessel mit Einmauerung	21 267,60 Frcs.
1 Luftpumpe mit Rohrleitung	9 167,15 „
1 Wasserpumpe mit Rohrleitung	7 114,55 „
1 Ventilator und Maschine dafür	3 192,50 „
	40 741,80 Frcs.
Alles zusammen	329 089,45 Frcs.

Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation.

Es kommen für die Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation folgende Faktoren in Anschlag:

die Kosten des Rohmateriales (Schwefel, Schwefelkies, Blende),
der Verbrauch von Salpeter,
derjenige von Kohlen,
der Arbeitslohn,
die Abnutzung der Apparate,
Kapitalzinsen, Generalkosten u. s. w.,
das Ausbringen an Schwefelsäure.

Es sei zunächst der Salpeterverbrauch und das Ausbringen besprochen. Es muß freilich von vornherein darauf hingewiesen werden, daß die Vergleichung der Angaben aus verschiedenen Quellen ungemein dadurch erschwert wird, daß ganz verschiedene Grundlagen der Berechnung angenommen werden. Die einen rechnen sämtlichen in der Beschickung enthaltenen Schwefel, die anderen nur denjenigen Anteil, welcher wirklich verbrannt ist, indem der in den Rückständen enthaltene Schwefel nicht berücksichtigt wird. Diese Art der Berechnung ist zwar in der Theorie viel rationeller, in der Praxis aber weniger brauchbar als die erstere; man weiß nämlich doch ganz genau, wieviel Pyrit und wieviel Schwefel darin man in die Öfen einbringt, aber da der Gehalt der Rückstände an Schwefel wechselt, so weiß man nicht genau, wieviel verbrannt ist. Ferner handelt es sich doch nicht allein darum, wie der Kammerprozeß selbst, sondern auch darum, wie der Röstprozeß geführt worden ist, von welchem der größere oder geringere Gehalt an Schwefel in den Abbränden abhängig ist. Wir werden also im folgenden alle Angaben, soweit es aus den Quellen ersichtlich ist, auf den in der Beschickung enthaltenen Schwefel zurückführen. Der Natronsalpeterverbrauch wird dann entweder in Prozenten von reinem $NaNO_3$, oder in Prozenten von käuflichem Natronsalpeter angegeben, und bei dem letzteren entweder 95-, 96- oder 97 prozentige Ware zu Grunde

gelegt; auch hier also wieder eine, freilich nicht so bedeutende Quelle von Unsicherheit und Abweichungen. 100 Tln. Natronsalpeter entsprechen immer 63,53 Tle. N_2O_5 oder 74,12 Tle. NO_3H oder 134,76 Tle. Salpetersäure von 37° B. (bei 15° gemessen).

Am schlimmsten steht es mit der Berechnung der produzierten Schwefelsäure. Nicht nur wird diese einmal auf 50 grädige, ein anderes Mal auf 60 grädige, ein drittes Mal auf käufliche 66 grädige, ein viertes Mal auf wirkliches Monohydrat berechnet, sondern die Berechnung geschieht nach höchst abweichenden, oft ganz falschen Tabellen (siehe oben S. 150) und oft wird gar nicht angegeben, ob unter 66 grädiger Säure solche von 93 bis 94 Proz., oder „wirkliche 66 grädige Säure“ von 96 bis 98 Proz., oder wirkliches Hydrat SO_4H_2 verstanden sei. Im folgenden soll, soweit es möglich ist, den Quellen zu folgen, alles auf die einzig rationelle Grundlage, nämlich auf Monohydrat (SO_4H_2), bezogen werden. In England berechnen solche Fabriken, welche gar keine Schwefelsäure verkaufen, und alle solche zur Sulfatfabrikation verwenden, ihr Ausbringen nur indirekt nach der Menge des damit zersetzten Kochsalzes, nach mehr oder weniger willkürlichen festen Annahmen über die pro Einheit des Salzes verbrauchte Menge von Schwefelsäure. Als solche Einheit wird z. B. in einigen der größten englischen Fabriken, welche mit Sulfatflammöfen arbeiten, 81,33 Tle. SO_4H_2 auf 100 Tle. Kochsalz angenommen. Nun braucht man aber z. B. bei Muffelöfen entschieden weniger Schwefelsäure als bei Flammöfen, und doch nimmt eine Fabrik im Elsaß bei Muffelöfen nur 74 Proz. 66 grädige Säure auf das Sulfat = 85,8 Proz. 66 grädige Säure oder 80,8 Proz. wirkliches SO_4H_2 auf das Kochsalz an, was obiger Zahl fast gleich kommt. Hierdurch kommt wieder Unsicherheit in die Berechnung. Konsequentermaßen ist man denn oft in den englischen Fabriken dazu übergegangen, die Schwefelsäure ganz zu überspringen und das Ausbringen von Sulfat auf den verbrannten Schwefelkies, bezw. den darin enthaltenen Schwefel, als allein maßgebend anzusehen. Natürlich läßt sich dies aber nur da tun, wo sämtliche erzeugte Säure für die Sulfatfabrikation angewendet wird, was in anderen Ländern die Ausnahme ist.

Oft wird auch nicht erwähnt, ob der zur Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Anteil von Schwefelsäure, welcher die Fabrik in Gestalt von saurem Natriumsulfat verläßt, mit eingerechnet worden sei; wo es möglich war, es zu verfolgen, ist im folgenden dieser Anteil mit berechnet worden.

Selbstverständlich ist in dem folgenden nicht alles enthalten, was sich in der Literatur an Angaben der betreffenden Art zerstreut findet; doch genügt jedenfalls das Mitgeteilte, um ein Urteil über die Sachlage zu gewinnen.

I. Verbrauch von Natronsalpeter

(vergl. auch die Angaben S. 318, 406, 410, 566, 591).

1. Bei Anwendung von Rohschwefel.

a) Ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

Auf 100 Tle. beschickten Schwefels:

6 bis 9 Tle. nach Knapp (Chem. Technol. 1866, **1**, **2**, 298). Mindestens 6, bisweilen 7,5 Tle. nach Schwarzenberg (Techn. d. chem. Prod. S. 402). 6 bis 8 Tle. nach Payen (1877, **1**, 322). 7 bis 8 Tle. nach Scheurer-Kestner (Wurtz, Dictionn. de Chim. **3**, 158). 8 bis 9 Tle. nach Richardson und Watts (Chem. Technol. **3**, 318). 10 Tle. nach Wright (Chem. News **16**, 93). Die meisten der im englischen amtlichen Berichte für 1888 aufgezählten Werke verbrauchten 9 bis 10 Tle.

b) Mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

4 bis 5 Tle. nach Knapp (a. a. O.). 3 Tle. nach Schwarzenberg a. a. O. (S. 322). 5 Tle. nach Payen (S. 401). 3 bis 4 Tle. nach Scheurer-Kestner (a. a. O.). In mehreren von mir im Jahre 1890 besuchten amerikanischen Fabriken wurden 3 Tle. verbraucht.

2. Bei Anwendung von Schwefelkies.

a) Ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

In den Okerhütten 1857: 14,4 Tle. auf 300 konzentrierte Säure (nach Knapp, a. a. O., S. 344). In den Okerhütten 1859 bis 1863 13,4 Tle. auf 300 konzentrierte Säure (nach Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., **6**, 289). Nach Schwarzenberg (S. 432) 10 Tle. auf 100 Schwefel im Kies. Nach Payen (S. 322) 9 bis 11 Tle. Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) 12 bis 14 Tle. Nach Wright (siehe oben) in verschiedenen Fabriken bei Kies von 45 bis 50 Proz.: 8,5 Tle.; bei solchem von 30 bis 45 Proz.: 10 bis 12 Tle.; bei 35 Proz.: 12,5 Tle.; bei einem nicht gut reparierten Systeme im ersten Jahre 9,31, im zweiten 9,84, im dritten 10,02 Tle. Nach Gossage (bei Richardson und Watts, S. 317) 13,3 Tle. für 30 proz. inländischen Kies. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers 10,8 Tle.; nach denen von Nachbarfabriken 10,5 bei Schliech, 9,4 bei Stufferz, alle drei für 40 bis 50 proz. Kies geltend. Nach Privatnachrichten in französischen Fabriken auf 100 kg 50 grädiger Säure 1,5 bis 1,97 kg guter Natronsalpeter, oder auf 100 Tle. des angewendeten Pyrites (52,12 kg von 44,44 Proz. Schwefelgehalt), 2,9 bis 3,8 kg oder auf 100 Tle. Schwefel 6,5 bis 8,5 kg. (Diese Zahlen scheinen

viel zu günstig zu sein, namentlich im Vergleich zu den aus derselben Quelle stammenden Zahlen für Fabriken, welche mit Gay-Lussac arbeiten.) Vergl. auch unten Navilles Zahlen (S. 849).

b) Mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

Nach Schwarzenberg (S. 432) 5 Tle. Nach Payen (S. 322) 7 Tle. Nach Scheurer-Kestner 7 bis 8 Tle.; bei höheren Türmen weniger (a. a. O.). Nach Glover (mit Anwendung seines Turmes) 3,8 Tle. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers bei nicht ganz zureichendem Absorptionsraume 3,5 bis 4,5 Tle.; bei Betriebsstörungen, schlechtem Zustande der Kammern u. s. w. bis 6, selbst 7 Tle. Nach dem von ihm eingesehenen Fabrikationsbuche eines der größten und besten Schwefelsäurefabrikanten (im Jahre 1875) 3,57 Tle. (mit Gay-Lussac und Glover). Nach K. Walter (früher in Ruysbroek bei Brüssel) 0,7 Tle. für 100 Tle. 66 grädige Säure = 2,04 Tle. auf 100 Schwefel in 44 proz. Pyrit. In den Okerhütten 1877 bei schwefelreichen Erzen 3,75 bis 4,5 Tle., bei bleiischen und melierten Erzen 4,5 bis 6 Tle. auf 100 Schwefel; 1901 im Durchschnitt 4,8 Tle. Nach Privatnachrichten aus französischen Fabriken auf 100 kg 50 grädiger Säure 0,9 bis 1,24 kg, auf 100 kg Pyrit 1,73 bis 2,38 kg, auf 100 kg beschickten Schwefel 3,85 bis 5,37 kg Salpeter. Nach selbst gesammelten Notizen von 1878 in deutschen Fabriken mit Gloverturm, auf 100 Schwefel 2,3 bis 3,1 Salpeter, ohne Gloverturm 3,5 bis 4 Salpeter; in englischen Fabriken, sämtlich mit Gloverturm (es wurden nur die besten besucht); in Lancashire braucht man häufig 5 Proz. (vergl. die Tabelle S. 408), fast genau 3 Proz., bei Anwendung von extra großen Gay-Lussactürmen 2,2 Proz.; in französischen Fabriken mit Gloverturm 2,7 Proz., ohne Gloverturm 4,2 Proz. bis 4,7 Proz. des beschickten Schwefels.

In den letzten Jahren habe ich viele Angaben gesammelt, wonach gut geführte englische Fabriken 2,5 bis 3,5 Tle. verbrauchen. In einer Fabrik wollte man gar nur 6,75 kg Salpeter auf 1000 kg Schwefelkies, also weniger als 1,5 Proz. des Schwefels brauchen, mit nur wenig über 1 cbm Kammerraum für 1 kg Schwefel und einem Ausbringen von 2075 kg 96 proz. Sulfats auf 1000 Pyrit.

Eine sehr gut geführte deutsche Fabrik, welche besonders große Absorptionsapparate und 1 cbm Kammerraum auf 1 Tl. Schwefel in 24 Stunden besitzt, verbraucht nur 1,8 bis 2,2 Proz. $NaNO_3$ auf 100 verbrannten Schwefel.

Nach Pierron (Mon. scient. 1900, p. 567) wird in Frankreich 0,75 bis 1,12 kg Salpeter auf 100 kg H_2SO_4 = 2,25 bis 3,36 $NaNO_3$ auf 100 S) bei Anwendung von Kiesen verbraucht, bei Blende 1,0 kg Salpeter für 100 H_2SO_4.

Im Winter wird immer etwas weniger Salpeter als im Sommer gebraucht. Ein irgend erheblicher Unterschied für Anwendung von Salpetersäure oder von Salpeter kann nicht konstatiert werden; eher scheint der Vorteil auf Seiten des Salpeters zu liegen, wenn man nicht die Salpetersäure als solche, sondern den zu ihrer Fabrikation angewendeten Salpeter zur Vergleichung heranzieht.

II. Ausbringen an Schwefelsäure (SO_4H_2).

(Theorie = 306,25 Tle. auf 100 Schwefel.)

1. Aus Rohschwefel.

Nach Knapp (S. 344) zwischen 290 bis 300, im Mittel 296 Teile; 300 nicht selten, 290 schon ungünstig, die Zahlen beziehen sich nur auf den verbrannten Schwefel, sowie auch jedenfalls die folgenden.

Nach Schwarzenberg (S. 402) 297 Tle. SO_4H_2 = 319,35 Tle. Säure von 66° B. oder 93 Proz. SO_4H_2.

Nach Payen (1877, **1**, 321) „gewöhnlich 296 bis 300 Tle.; man hat selbst die theoretische Menge erhalten" (??!). Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) 290 bis 300 Tle.

In einigen von mir 1890 besuchten amerikanischen Fabriken wurde das Ausbringen = 305 Tle. H_2SO_4 angegeben, was nur auf unrichtigen Tabellen beruhen kann.

2. Aus Pyrit.

In den Okerhütten 1857 auf 1,89 Ztr. Erz 1 Ztr. Säure von 66° (Knapp, S. 344); 1859 bis 1863 1,729 Ztr. Erz auf 1 Ztr. Säure von 66° (Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., **6**, 298; genauere Tabellen auch daselbst, S. 273). 1877 wurden nach Bräuning aus 100 Schwefelkies 160 Tle. Kammersäure von 50° B. erhalten; aus 100 schwefelreichen Kupfererzen 140 bis 150 Tle., aus 100 melierten Erzen 90, aus 100 Bleierzen 70 Tle. Kammersäure. Der Schwefelrückhalt beträgt bei den (stets etwas bleiglanzhaltigen) Kiesen 6 Proz., bei den übrigen Erzen 10 bis 12 Proz.

In vier belgischen Fabriken 1854 (offizieller Bericht) auf 100 beschickten Schwefel im Pyrit: 242, 237, 259 und 238 Tle. SO_4H_2. Dagegen waren dieselben Fabriken durch verbesserte Einrichtungen im Jahre 1874 dahin gekommen (nach Chandelon, in Wagners Jahresber. f. 1874, S. 274), folgende Ergebnisse zu erzielen: 87,81 — 92,17 — 85,50 — 89,30 Proz. der theoretischen Quantität oder 268,8 — 282,4 — 261,8 — 273,5 Säure SO_4H_2 auf 100 S.

Nach Schwarzenberg (S. 433) in den besten französischen Fabriken auf 100 Schwefel in der Beschickung 258,7 Tle., auf 100 wirklich verbrannten Schwefel 283,43 Tle. SO_4H_2. Genau dieselbe Angabe findet sich bei Payen, S. 322 mit dem Bemerken, daß man für gewöhnlich auf 100 kg 46 proz. Pyrit 110 bis 114 Säure erhalte (= 239,1 bis 250 Tle. SO_4H_2 auf den Schwefel). Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) solle man aus dem wirklich verbrannten Schwefel des Pyrits dieselbe Ausbeute wie bei Rohschwefel erlangen, also 290 bis 300 Tle. (?). Nach Wright erhält man aus reichem spanischen Kiese 82 bis 84 Tle. des Schwefels als Säure; von dem Verluste

von 16 bis 18 Proz. kommen 4 bis 5 Proz. auf den Schwefel in den Abbränden 12 bis 13 Proz. auf sonstige Verluste. Dies entspricht einem Ausbringen von 251 bis 257,25 SO_4H_2 auf 100 Schwefel in der Beschickung (augenscheinlich mit einem ungenügenden Kammersysteme). Ein ungenannter Chemiker in den Chem. News **14**, 22 gibt das Ausbringen aus 30 proz. irländischem Kies auf 82 bis 81,1 Proz. des theoretischen an (einschl. Verlust in den Abbränden).

Nach Ermittelungen des Verfassers teils aus eigener Erfahrung, teils aus den von ihm eingesehenen Fabrikationsbüchern großer englischer Fabriken (wobei jedoch die Menge der Schwefelsäure fast immer nur nach der des damit zersetzten Kochsalzes berechnet war, vergl. oben); a) 238,5 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel bei Anwendung von 40 proz. Pyritschliech in Muffelöfen. b) 240,0 mit 42 proz. Stuffkies, beides ohne Gay-Lussacturm. c) 263,2 (eigene Erfahrung mit Gay-Lussacturm, aber bei großen Betriebsstörungen). d) 272 bis 275 (eigene längere Erfahrung mit einem Glover- und einem nicht ganz zureichenden Gay-Lussacturme). e) 276,4 (Durchschnittsertrag einer der größten und besten nordenglischen Fabriken, welche mit Gay-Lussac- und Gloverturm arbeitet und 301,55 Ertrag auf den wirklich verbrannten Schwefel rechnet). f) Nach Privatmitteilungen (1878) aus verschiedenen der besten deutschen und französischen Fabriken, welche, auf gleiche Größen reduziert, merkwürdig übereinstimmen: 270 bis 272 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel, oder 285 bis 290 auf den verbrannten Schwefel. Namentlich in wärmeren Himmelsstrichen ist das Ausbringen, auch bei zureichendem Kammerraume, im Sommer stets etwas geringer (etwa 3 Proz.) als im Winter.

Der Kohlenverbrauch für Kammerdampf allein beträgt 16,3 kg auf 100 kg SO_4H_2 im Durchschnitt von acht französischen Fabriken, welche ohne Gloverturm arbeiten; in einer englischen Fabrik mit Gloverturm, aber einschl. des Dampfes für die Luftpumpe, also einschließlich der Konzentration bis 60 bis 62° B., betrug das Jahresmittel 17,5 kg 100 kg auf SO_4H_2. Die Rhenania braucht (1902) für 100 kg 60 proz. Säure rund 8,5 kg Kohlen inkl. Luftpumpenbetrieb.

Andere, teils höhere, teils niedrigere Angaben finden sich im folgenden.

Naville (in der französischen Bearbeitung dieses Handbuches **1**, 413) macht folgende Angaben über französische Werke aus der Zeit vor 1880:

	Verbraucht auf 100 Tle. erzeugter H_2SO_4				H_2SO_4 erzeugt	
	Pyrit		Salpeter	Kohlen	auf 100 Tle. S	pro cbm in 24 Stunden
	Tle.	Proz. S	Tle.	Tle.	Tle.	
a	73,00	49,5	1,45	19,0	277	etwa 1,5
b	88,50	42,3	2,70	12,2	267	1,58
c	92,00	41	3,14	13	265,2	2,10
d	95,2	40	2,96	12	262,4	1,60
e	100,00	40	3,10	12	250	1,58
f	93,00	40	2,75	11—12	268,5	1,28

a) Etagenofen, Gay-Lussac- und Gloverturm.
b) Olivier-Perrets Ofen, keine Türme.
c) Desgleichen. Man bemerke das etwas kleinere Ausbringen und den größeren Salpeterverbrauch infolge geringeren Kammerraumes.
d) Geringhaltiger Kies, kleine Fabrik, keine Türme. Jahresdurchschnitt.
e) Dieselbe Fabrik während des heißesten Monats.
f) Dieselbe Fabrik, als man weniger Pyrit für denselben Kammerraum verbrannte.

Sorel bemerkt, daß diese Zahlen Navilles nicht den Ergebnissen der besten französischen Fabriken entsprechen. Bei einem der Apparate zu L'Oseraie betrug in den ersten zehn Monaten nach Inbetriebsetzung, wobei man noch die Türme mit Säure und die Kammern mit Salpeter versehen mußte, das Ausbringen 143,3 H_2SO_4 auf 100 Tle. 50 proz. Kies, mit einem Salpeterverbrauche von 1,03 auf 100 H_2SO_4 und einer Durchschnittserzeugung von 3,359 kg H_2SO_4 auf 1 cbm. Am Ende desselben Jahres machte derselbe Apparat 4,128 kg pro Kubikmeter. Das Ausbringen war 148,81 kg H_2SO_4 auf 100 kg 50 proz. Kies, wobei 0,8 Proz. Schwefel in den Abbränden blieb. Dies bedeutet 301,2 H_2SO_4 auf 100 verbrannten Schwefel, und 0,75 Salpeter auf 100 H_2SO_4, oder 2,26 Chilisalpeter auf 100 verbrannten Schwefel.

Diese Zahlen, welche aus sehr guter Quelle (den Büchern der Gesellschaft von Saint-Gobain) stammen, sind allerdings erstaunlich günstig, ganz abgesehen von dem äußerst kleinen Kammerraume; eine Erklärung dafür, gegenüber den Ergebnissen anderer recht gut geleiteter Fabriken, kann ich nicht geben.

Kienlen (Monit. Scient. 1889, p. 1238) gibt folgende Zahlen über die in den besten Fabriken im Jahre 1889 geleistete Arbeit. Bei gutem Kies und richtig gebauten Apparaten ist das Ausbringen auf 100 Tle. verbrannten Schwefel 295 Tle. H_2SO_4. 100 Tle. Kies lassen etwa 68 Tle. Abbrände mit einem Durchschnittsgehalte von 1 Proz. Schwefel. Bei Erz von Saint Bel mit 51,5 Proz. Schwefelgehalt geben 100 Tle. Kies $2,95 \times (51,5 - 0,68) =$ 150 Tle. Schwefelsäuremonohydrat, entsprechend einem Ausbringen von 291 H_2SO_4 auf 100 in der Beschickung enthaltenen Schwefel. Der Verlust von 15,25 Tln. oder 4,97 Proz. H_2SO_4 verteilt sich wie folgt:

Proz. Schwefel als Schwefelsäure erhalten . . .	95,03
„ „ in den Austrittsgasen verloren . .	3,65
„ „ „ „ Abbränden verloren . . .	1,32
	100,00

Der Durchschnittsverbrauch an Salpeter beträgt in den besten Fabriken 0,90 auf 100 S_2HO_4 = 1,35 auf 100 Pyrit oder 2,60 auf den Beschickungsschwefel und zwar selbst bei „Intensivbetrieb", wo man aus 1 cbm Kammerraum in 24 Stunden 3,5 bis selbst 4 kg H_2SO_4 herausbekommt.

Im Folgenden kann ich, durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. O. Güssefeld, die Betriebsresultate der Fabriken von Emil Güssefeld in Hamburg und Kastrup (bei Kopenhagen) mitteilen, welche ich aus den mir vorliegenden

Originalausweisen der sechs Jahre 1884 bis 1889 ausziehe. Diese Aufstellungen gewähren gleichzeitig ein recht gutes Beispiel davon, wie derartige Angaben über Betriebsergebnisse zusammengestellt werden sollten.

A. Hamburger Fabrik.

Verwendeter Schwefelkies: Rio Tinto.

Durchschnitt der jährlich verbrannten Menge	2775,6	Tons,
„ des Schwefelgehaltes im Kies	48,8	Proz.,
„ der Menge des Schwefels im verbrauchten Kies	1354,6	Tons,
„ der erzeugten Menge von 50 gräd. Schwefelsäure (53° D.)	6322,2	„
Dieselbe auf H_2SO_4 umgerechnet	3948,2	„
Schwefel in der erzeugten Säure enthalten	1290,0	„
„ verloren	64,6	„
Prozent des Schwefels in den Abbränden verloren [1])	2,69	Proz.,
Proz. des S verloren im Kammerprozeß	2,03	„
„ „ S „ „ Ganzen	4,71	„
95 proz. Chilisalpeter verbraucht im Ganzen	50,9	Tons,
„ „ „ in Proz. des Schwefels	3,75	Proz.,
„ „ „ „ „ von 50 gräd. Säure	0,80	„
Wirkliches H_2SO_4 erzeugt auf 100 Kies	142,5	„
„ „ „ „ 100 Schwefel	291,9	„

B. Kastruper Fabrik.

Schwefelkies verbrannt (Jahresdurchschnitt)	1896,2	Tons,
Schwefelgehalt des Kieses „	49,2	Proz.,
Menge des im Kiese enthaltenen S (Jahresdurchschnitt)	932,8	Tons,
„ der erzeugten 50 gräd. Säure (53° D.)	4215,2	„
Dieselbe umgerechnet auf H_2SO_4	2534,5	„
Schwefel in der erzeugten Säure enthalten	860,2	„
„ verloren im Ganzen	71,9	„
„ „ in den Abbränden	6,85	Proz.,
„ „ im Kammerprozesse	0,90	„
„ „ „ Ganzen	7,75	„
95 proz. Chilisalpeter verbraucht (Durchschn.)	22,92	Tons,
„ „ „ auf 100 S	2,41	Proz.,
„ „ „ „ 50 gräd. Säure (53° D.)	0,50	„
Wirkliches H_2SO_4 erzeugt auf 100 S	282,9	„
Kohlen verbraucht (Jahresdurchschnitt)	309,4	Tons.

[1]) Unter der Annahme von 70 Tln. Abbrände auf 100 frisches Erz; Schwefelgehalt der Abbrände 2,8 bis 4,0 Proz.

Hierzu wird die Bemerkung gemacht, daß die Irrtümer, welche durch Ungenauigkeit in der Inventur, in den Tabellen u. s. w. entstehen können, den Gesamtbetrag um nicht mehr als 4 Tle. H_2SO_4 auf 100 S verändern können, so daß z. B. die Minimalmenge der in der Hamburger Fabrik erzeugten Schwefelsäure möglicherweise statt 291,9 nur 288 Tle. auf 100 S, aber nicht darunter, sein kann.

Die Verluste beim Schwefelsäurebetriebe. Die Ursachen des Verlustes an Salpeterverbindungen sind früher (S. 633) ausführlich besprochen worden. Es sind:

1. Verlust an in die äußere Luft geführten Salpetergasen.
2. Die in der Kammersäure enthaltenen Stickstoffverbindungen.
3. Die zu Stickoxydul oder Stickstoff reduzierten Salpetergase.

Der Verlust an Schwefelsäure selbst, welcher auch in den besten Fabriken mehrere Prozent des in Arbeit genommenen Schwefels beträgt, rührt von folgenden Ursachen her:

1. Unvollkommene Verbrennung des Schwefels (Verlust in den Abbränden). Dieser ist früher ebenfalls besprochen worden (S. 271, 281, 287 u. s. w.). Bei Rohschwefel ist dieser Verlust höchst unbedeutend, bei Schwefelkies ist er um so größer, je ärmer die Erze sind, und er schwankt auch sehr stark nach der Konstruktion der Öfen und der Sorgfalt, mit der sie betrieben werden, von 1 bis 10 Proz. und mehr Schwefel auf 100 Kies, oder 2 bis 30 Proz. des Gesamtschwefels. Ein Teil des Schwefels wird übrigens auch oft als solcher sublimiert, findet sich in den Röhren und in der Schwefelsäure selbst und ist immer als Verlust zu betrachten.

2. Verluste an schwefliger Säure durch Undichtheiten der Brenner, Röhren, Kammern u. s. w. Durch schlechten Zug kann viel Verlust entstehen, indem die Türen der Kiesöfen, Salpeteröfen u. s. w. fortwährend ausblasen. Schlechte Verbindungen von Röhren u. s. w., namentlich aber zu weit getriebene Abnutzung der Kammern führen zu großen Verlusten. Der Verfasser hat Kammern gesehen, welche ihm nach ihrem endlichen Stillstande im Innern das Bild des gestirnten Himmels darboten, durch die unzähligen kleinen Löcher in ihrer Decke, und Wright (Chem. News **16**, 93) hat unabhängig davon genau denselben Vergleich gemacht. Viele Fabrikanten haben keinen Begriff von den großen Verlusten, welche sie auf diesem Wege erleiden, indem sie aus höchst übel angebrachter Sparsamkeit eine Kammer zu lange gehen lassen und nur durch Flicken nachzuhelfen suchen. Wright fand bei einem Kammersysteme, welches drei Jahre lang ohne genügende Reparaturen gehen mußte:

	Salpeter für 100 Tle. verbrannten Schwefel	cbm Kammerraum pro kg Schwefel täglich	Faktisches Ausbringen (Theorie = 100)
Erstes Jahr	9,31	1,150	81,5
Zweites Jahr	9,84	1,073	75,4
Drittes Jahr	10,02	1,017	68,4

3. Verluste an SO_2 durch unvollkommene Umwandlung in Schwefelsäure. Ein sehr kleiner Teil dieser SO_2 kann in der Kammersäure aufgelöst bleiben, wenn keine Stickstoffsäuren im Überschusse sind; der größte Teil nicht in Schwefelsäure umgewandelter schwefliger Säure entweicht aus dem Kamine in die äußere Luft. Der Grund davon kann liegen in unregelmäßiger Fabrikation überhaupt; in Mangel an Salpeter; in unzureichendem Kammerraume; in unzureichendem Zuge u. s. w., wie es früher ausführlich erörtert worden ist. Bei Nichtvorhandensein eines Gay-Lussacturmes sind die Verluste aus dieser Quelle fast immer viel größer, als wenn ein solcher vorhanden ist, aus früher gegebenen Gründen. Die sehr abweichenden Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure erklären sich zum großen Teile allein hieraus.

Kostenaufstellungen für Schwefelsäurefabrikation.

1. Aus Schwefel.

(Ältere Angaben in der 2. Aufl. S. 903.)

Die folgende Kostenaufstellung für Säure aus Rohschwefel, bezogen auf eine im Jahre 1888 betriebene amerikanische Fabrik, verdanke ich einer durchaus zuverlässigen Quelle.

Verarbeiteter Rohschwefel, 1 637 127 Pfd.	19070,00	Doll.
Salpeter, 91 057 Pfd.	1858,00	„
Schwefelsäure, 60° B. = 71° D. (zur Zersetzung des vorigen), 80 380 Pfd.	402,00	„
Arbeitslohn für Fabrikation und Reparaturen	2096,81	„
Büreaukosten	3100,00	„
Kohlen, 454 Tons	463,00	„
Öl, Werkzeuge u. s. w.	240,00	„
Materialien für Reparaturen	688,00	„
Abschreibung auf Gebäude, Öfen und Kammern zu 50 Cents auf jede erzeugte Ton Säure	1721,00	„
Desgl. auf Maschinen, Kessel u. s. w. zu 10 Cents	344,00	„
Versicherung	775,00	„
Kapitalzins, 6 Proz. auf 60000 Doll.	3600,00	„
Grundrente	204,00	„
Erzeugte Säure 60° B. (71° D.), 6 885 373 Pfd. =	34561,81	Doll.

Also Kosten von 100 Pfd. (=45,3 kg) Säure, 60° B. (71° D.) 50,2 Cents.

NB. Da das nebenbei erhaltene Bisulfat dort gar keinen Handelswert hat, so ist dafür nichts abgezogen. Der auffällig hohe Salpeterverbrauch wurde durch einen zu kleinen Gay-Lussacturm veranlaßt. Vergl. ferner S. 867.

2. Aus Schwefelkies.

(Viele ältere Angaben in der 2. Auflage S. 704 ff.)

F. Curtius (Chem. Ind. 1879, S. 187) macht ausführliche Angaben über die Kosten in seiner eigenen Fabrik, welche $^{9}/_{10}$ aller Säure als solche verkaufte. Die Kammersysteme hatten je 3000 cbm Inhalt ohne Glover- und Gay-Lussactürme; die Kammersäure war 51° B. (54,5° D.) stark und wurde durch Dampf auf 60° B. (71° D.) gebracht. Der Kies war bis 1876 westfälischer Stückkies von 42 bis 44 Proz., von 1876 bis 1879 spanischer Stückkies von 46 bis 49 Proz. Alle Zahlen beziehen sich auf 1000 kg Schwefelsäure von 60° B., aber ausschließlich Verpackung und Transport. Im folgenden sind nur die Maxima, Minima und arithmetischen Mittel (alle in Reichsmark) der 14 Jahre von 1865 bis 1878 angegeben.

	Minimum	Maximum	Mittel
1. Arbeitslohn	5,36	8,49	6,55
2. Generalkosten	3,40	4,73	4,23
3. Handlungskosten	1,98	2,77	2,32
4. Reparaturen	3,31	9,31	5,93
5. Abschreibungen	2,24	3,72	2,83
6. Kapitalzinsen	3,11	4,25	3,56
Summa	19,40	33,26	25,42
7. Extra-Anlagekosten	0,00	6,63	1,61
Arbeitstage des Kammerraumes	304,4	352,4	329,4

[Diese Beträge sind weit höher, als die in vollkommen zuverlässiger Weise anderweitig erhaltenen Angaben und müssen daher nicht normale Verhältnisse obgewaltet haben. Man vergleiche namentlich die jetzt folgenden neuen Aufstellungen.]

Folgende Kostenaufstellung bezieht sich auf die Ergebnisse zweier deutschen Fabriken, für welche ich von der ersten Quelle (den Eigentümern) die aus den Büchern direkt entnommenen Zahlen beibringen kann. Allerdings stammen die drei ersten Beträge (also die Materialien) aus einer, und die übrigen Beträge aus einer anderen Fabrik, aber da ich beide auf 1000 H_2SO_4 verrechnet habe, so stellt das Ganze eine durchaus authentische Kostenberechnung für das Jahr 1889 vor.

Kosten von 1000 kg wirklichem H_2SO_4, in Form von 60 grädiger Säure, in Deutschland 1889.

702 kg 47 proz. Kies zu 1,50 Mk. pro 100 kg	10,53 Mk.
13,1 kg Chilisalpeter zu 20 Mk. pro 100 kg	2,62 „
132 kg Kohlen zu 1 Mk. pro 100 kg	1,32 „
Arbeitslohn für Fabrikation	3,36 „
Reparaturen an Gebäuden und Apparaten	1,81 „
Generalkosten und Verwaltung	2,56 „
Abschreibung	3,00 „
	25,20 Mk.

[Verpackung ist hierbei nicht einbegriffen, ebensowenig Kapitalzinsen.]

Nach Sorel stellten sich im November 1885 die Kosten der der Gesellschaft Saint-Gobain gehörigen Fabrik L'Oseraie wie folgt:

	Mengen		Preis	Betrag		Insgesamt	
	im Ganzen kg	auf 100 kg Säure kg	Frcs.	im Ganzen Frcs.	auf 100 kg Frcs.	im Ganzen Frcs.	auf 100 kg Frcs.
Aufsicht	—	—	—	285,00	0,03	1 484,70	0,16
Arbeitslohn	—	—	—	1199,70	0,13		
Pyrit	374 550	42,00	26,00	9738,30	1,09	11 191,96	1,25
Salpetersäure 36° B. (33° D.)	5 409	0,61	26,58	1455,66	0,16		
Kohlen	87 850	9,85	21,50	1888,75	0,22	1 888,75	0,22
Beleuchtung	—	—	—	302,20	0,04		
Verschiedenes	—	—	—	30,00	—	770,70	0,09
Arbeit fremder Maschinen	—	—	—	438,50	0,05		
Reparaturen	—	—	—	587,75	0,07	587,75	0,07
Generalkosten und Unvorhergesehenes . . .	—	—	—	631,00	0,07	631,00	0,07
						16 554,86	1,86
Abzügl. Abbrände . . .	258 500	28,98	3,00	775,50	0,09	775,50	0,09
Erzeugte Säure 50° B. (53° B.)	891 821	—	—	—	—	15 779,36	1,77
Gleich wirkl. H_2SO_4 . .	557 388	—	—	—	—	—	2,83

[Dieser Kostenpreis von 2,83 Frcs. pro 100 kg H_2SO_4 = 2,29 Mk. kommt dem soeben aus deutschen Fabriken für 1889 ermittelten sehr nahe, wenn man von letzteren die in obigem nicht berechnete Abschreibung abzieht; übrigens sind in der obigen Aufstellung, die ich nicht abändern wollte, einige kleine Rechenfehler, die den wirklichen Kostenpreis auf 2,81 Frcs. bringen.]

Auf 100 kg 50 proz. Kies wurde erzeugt 148,81 H_2SO_4.

Chilisalpeter verbraucht auf 100 H_2SO_4 : 0,74,
" " " 100 Pyrit : 1,1.

Zu den erwähnten Kosten muß man noch Abschreibung auf die unten angegebenen Anlagekosten hinzuziehen, nämlich $^1/_{20}$ des Kostenpreises jährlich auf Gebäude, $^1/_{10}$ auf Öfen, Kammern, Türme u. s. w., $^1/_5$ auf Kessel und Maschinen, insgesamt 31 647 Frcs. oder 0,527 Frcs. auf 100 kg H_2SO_4 für die vier ersten Jahre, 0,39 für das fünfte bis neunte Jahr, 0,09 Frcs. vom 10. bis 20. Jahre. [Der vom fünften Jahre an gerechnete Betrag für Amortisation scheint viel zu gering, da doch die Maschinen, Kessel, Kammern, Öfen u. s. w. nach einiger Zeit einer Totalerneuerung bedürfen, deren Betrag in der Abschreibung mit enthalten sein muß.]

Die Kosten der Konzentrierung werden von Sorel wie folgt angegeben:

1390 kg Säure 53° B. (= 1490 von 50°)	zu Frcs.	20,36	=	28,31 Frcs.
Schwefelsaures Ammoniak 10 kg . . .	„ „	330,00	=	3,30 „
Kohle zum Feuern 150 kg	„ „	22,00	=	3,30 „
„ für Kraft (Pumpen)	„ „	30,00	=	0,66 „
Anteil an Maschinenarbeit				0,50 „
Arbeitslohn				1,60 „
Reparaturen				0,60 „
Amortisation der Platinkessel				3,00 „
Generalkosten				0,50 „
Kosten von 1000 kg Säure 93 proz. H_2SO_4				41,77 Frcs.

Dies versteht sich für eine Produktion von 9 oder 10 Tons Säure pro Tag in zwei zusammenarbeitenden Platinapparaten. Für die Gebäude ist keine Amortisation gerechnet.

Mit diesem Apparate kann man jährlich 6000 Tons konzentrierte Säure bei „Intensivbetrieb" machen, d. h. mit einem Kammerraume von nur 0,7 bis 0,75 cbm pro Kilogramm täglich beschickten Schwefel. Dies wird durch die ungewöhnliche Größe der (entsprechend teueren) Salpeter-Wiedergewinnungsapparate ermöglicht. Hätte man diese von der sonst üblichen Größe gemacht, so hätte man etwa 38 000 Frcs. an Anlagekosten erspart, hätte aber dann bei dem gewöhnlichen Kammerraume von etwa 1,3 cbm nur 3600 Tons Säure im Jahre fabrizieren können.

Aus einer der allerersten englischen Fabriken habe ich folgenden unbedingt authentischen Auszug aus dem Fabrikationsbuche für das am 31. Dezember 1889 endigende Jahr erhalten:

Eine Ton wirkliches Monohydrat (H_2SO_4) im Zustande von Säure von 1,74 spez. Gew. verbrauchte im Durchschnitte des ganzen Jahres:

14,12 Ztr. Pyrit zu 11,8 Sh. pro Ton .	—	Pfdstrl.	8	Sh.	4,0	D.
27,06 Pfd. Chilisalpeter zu 9 Pfdstrl. 9 Sh. pro Ton	—	„	2	„	3,4	„
5,30 Ztr. Kohlen zu 5 Sh.	—	„	1	„	3,9	„
Arbeitslohn für Fabrikation	—	„	3	„	3,7	„
Lohn und Materialien für Reparaturen . .	—	„	4	„	4,1	„
Generalkosten und Verwaltung	—	„	2	„	1,0	„
Verschiedenes	—	„	1	„	4,4	„
	1	Pfdstrl.	3	Sh.	0,5	D.

oder etwa 24 Mark.

Der Kies war spanischer mit 49,55 Proz. Schwefel im Durchschnitt. Das Ausbringen an H_2SO_4 war 286 Tle. auf 100 gekauften, oder genau 300 auf 100 wirklich verbrauchten Schwefel (nach Kolbs Tabelle). Der Kammerraum betrug ein wenig über 1 cbm pro Kilogramm Schwefel.

Für Amerika stellen sich nach der United States Mineral Resources für 1886, S. 671, die Kosten von Pyritsäure wie folgt:

$2^1/_2$ kleine Tons (zu 2000 Pfd.) 46 proz. Pyrit . . .	11,50 Doll.
60 Pfd. Chilisalpeter	1,50 „
5 Ztr. Kohlen	1,00 „
Arbeitslohn	3,00 „
Aufsicht und Verwaltung	2,00 „
Reparaturen	0,50 „
Kapitalzinsen auf 100 000 Doll. zu 10 Proz.	6,15 „
Ausbringen $4^1/_2$ Tons Säure von 60^0 B. (71^0 D.) . .	25,75 Doll.
Kosten pro 2000 Pfd. „ „ „	5,50 „

Für deutsche Verhältnisse entnehme ich folgendes der Arbeit von Lüty und Niedenführ in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 242 ff., deren Berechnungen basieren auf eine Anlage von 20 000 kg Leistung an H_2SO_4 pro 24 Stunden (S. 838) bei Anwendung der am meisten benutzten etwa 50 Proz. Schwefel haltenden portugiesischen Pyrite. Man kann dann für gut konstruierte und geleitete Kammeranlagen eine Ausnutzung des Rohstoffes von etwa 94,5 Proz. annehmen, indem bis $3^1/_2$ Proz. des aufgewandten Schwefels in den Abbränden, 2 Proz. bei der Umwandlung der erzeugten schwefligen Säure zu Kammersäure verloren gehen. Bei einem Preise von 2 Mk. pro 100 kg Pyrit nach Abzug des Wertes der Abbrände resultieren demnach die Kosten des Schwefelrohmaterials für 100 kg als Monohydrat gerechnete Kammersäure mit 1,28 Mk.

Der Verbrauch an 36^0 Salpetersäure stelle sich bei einem rationell betriebenen Kammersystem für 100 Tle. Monohydrat auf etwa 1,1 Proz., also wenn 100 kg derselben 19 Mk. kosten, auf 21 Pfg.

Der Kohlenaufwand bei der Kammersäureerzeugung beläuft sich auf 100 Tle. als Monohydrat gerechneten Produkts auf 12 Proz., also bei einem Preise des Heizmaterials von 16 Mk. pro Tonne auf ungefähr 19 Pfg.

Die für den Gesamtbetrieb in 24 Stunden erforderlichen Arbeiter sind:

für die Dampfanlage	2 Mann
für Zufuhr der Rohstoffe und Abfuhr der Abbrände und Diverses	3 „
für die Röstöfen (Stückkies und Feinkies)	8 „
für den Kammerbetrieb (automatische Säurehebung vorausgesetzt)	2 „
	15 Mann

Bei 3 Mk. Taglohn ergeben sich demnach für 100 kg als Monohydrat gerechneter Säure $22^1/_2$ Pfg. Bedient man sich zur Erzeugung der schwefligen Säure der mechanischen Röstöfen (S. 301), so stellen sich die Arbeitslöhne für 100 kg H_2SO_4 nur auf etwa $16^1/_2$ Pfg.

Für Reparaturen sind 14 Pfg. für 100 kg Produkt ein entsprechender Satz. Generalunkosten sollen hier nicht in Betracht gezogen werden, da für diese bei dem alten und neuen Verfahren ein Unterschied nicht anzunehmen ist.

Der in der Praxis am meisten unter den den Gestehungspreis der Säure gebenden Faktoren variierende ist die Amortisationsquote, wie sich aus den in Betracht zu ziehenden Anlagekosten ergibt. Diese würden bei einer Kammeranlage, wie man sie in den 80er Jahren des verflossenen Jahrhunderts zu bauen pflegte, für deutsche Verhältnisse bei rationeller ökonomischer Durchführung sich folgendermaßen zusammenstellen:

1.	Terrain 2500 qm à 20 Mk.	50 000 Mk.
2.	Gebäulichkeiten etwa	100 000 „
3.	Dampf- und Maschinenanlage	16 000 „
4.	Kiesöfen und Gaskanäle	48 000 „
5.	Glover, Kammern und Gay-Lussacs . . .	156 000 „
	Summa . .	370 000 Mk.

Hieraus ergibt sich bei einer mittleren Amortisation der Anlagekosten von $7^1/_2$ Proz. und bei 5 Proz. Verzinsung des Anlage- und Terrainwertes ein jährlicher Betrag von 42 000 Mk. also für 100 kg als Monohydrat gerechneter Säure, eine Amortisations- und Verzinsungsquote von 58 Mk. 3 Pfg. [1]).

Es wurde in vorstehendem betont, daß die mit 370 000 Mk. ausgesetzten Anlagekosten für eine rationelle ökonomische bauliche Ausführung gelten; für viele existierende Kammeranlagen trifft diese Voraussetzung nicht zu und ist für die in Frage stehende Produktion ein Kapitalaufwand von 450 000 Mk. und darüber keine Seltenheit. Bei einer solchen Summe beträgt aber die Amortisation und Verzinsung auf 100 kg Produkt 75 Pfg. und darüber.

Bei der ausschlaggebenden Bedeutung, die die Anlagekosten für die Rentabilität des Bleikammerprozesses besitzen, ist in den Fachkreisen der Frage ihrer Verminderung stets ein lebhaftes Interesse gewidmet worden, das mit der fabrikatorischen Durchführung des Anhydridverfahrens eine um so intensivere Anregung erfuhr, als man bei der hochentwickelten Technik des Kammerbetriebes nur in der Reduzierung der Amortisations- und Verzinsungsquote seiner Apparatur eine ins Gewicht fallende Verbilligerung der Produktgestehungskosten vorabsehen konnte. Und in der Tat haben die bezüglichen Bestrebungen in den letzten Jahren dazu geführt, daß für den Kammerprozeß, und zwar in erster Linie durch intensivste Ausnutzung des Reaktionsraumes eine bedeutende Herabsetzung der Säureselbstkosten bewirkt worden ist. Wir haben auch gesehen, wie Niedenführ ein Kammersystem nach solchen Prinzipien konstruiert (S. 838 ff).

Für ein so ausgeführtes System, dessen Aufwand an Reaktionsraum praktisch erprobten Verhältnissen entspricht, ergeben sich folgende Anlagekosten (die

---

[1]) Die Abweichung dieses Kostenanschlages von dem S. 840 für dieselbe Produktion gegebenen erklärt sich wie folgt. In dem dort angeführten, neueren Anschlage ist eine billigere Gebäudekonstruktion angenommen, ferner nicht (wie oben im Text) Feinkiesöfen, sondern Stückkiesöfen. Auch ist dort ein geringerer Kammerraum als oben gesetzt, und die Rubrik „Unvorhergesehenes" ist in Nr. 5 gleichfalls mit enthalten.

Grundpreise entsprechen den eingangs für ein System früherer Ausführungsweise eingesetzten Werten):

1.	Terrain 1850 qm à 20 Mk. . . .	37 000 Mk.
2.	Gebäulichkeiten etwa	34 000 „
3.	Dampf- und Maschinenanlage . . .	16 000 „
4.	Kiesofen (Herreshofföfen und Gaskanäle)	50 000 „
5.	Kammern und Türme	98 000 „
	Summa	235 000 Mk.

Hieraus ergibt sich bei 7 1/2 Proz. Amortisation der Gebäude und Apparate und 5 Proz. Verzinsung des Kapitalaufwandes für diese und das nötige Terrain ein jährlicher Betrag von 26 600 Mk. resp. für 100 kg als Monohydrat gerechnetes Produkt 37 Pfg. Amortisation und Verzinsung.

Ferner haben wir S. 432 gesehen, wie sich Niedenführ ein nur aus Reaktionstürmen, ohne Kammern, hergestelltes System vorstellt. Lüty und Niedenführ (a. a. O. S. 252) berechnen die Kosten einer solchen Anlage, die natürlich bis jetzt nur auf dem Papiere steht, für 2500 kg verbrennenden Schwefel = 7200 kg H_2SO_4 Tagesleistung:

1.	Terrain 350 qm à 20 Mk.	7 000 Mk.
2.	Gebäulichkeiten etwa	6 000 „
3.	Dampf- und Maschinenanlage inkl. Ventilator .	8 500 „
4.	Feinkiesöfen und Flugstaubkammern	14 500 „
5.	Türme	48 000 „
	in Summa	84 000 Mk.

Dies gibt unter den früher aufgeführten Bedingungen amortisiert und verzinst für 100 kg als Monohydrat berechnete Säure eine Belastung der Selbstkosten von 38,4 Pfg. Sind wir für ein aus Reaktionstürmen bestehendes System von nur 7200 kg H_2SO_4 als Tagesleistung so zu einem Betrage gekommen, der nur um 1,4 Pfg. ungünstiger ausgefallen ist als für die große aus Kammern und Plattentürmen konstruierte Anlage mit 20 000 kg täglicher Produktion, so ist damit der Weg gezeigt, auf dem auch bei kleineren Säuresystemen eine sehr niedrigere Amortisations- und Verzinsungsquote erreicht werden kann.

Natürlich werden sich für die mit Reaktionstürmen kombinierten Systeme auch die Reparaturkosten niedriger stellen, als für die älteren nur aus Kammern bestehenden Anlagen.

Fassen wir die Resultate vorstehender Untersuchungen über den Gestehungspreis nicht konzentrierter Schwefelsäure nach dem alten Kammerverfahren für die frühere und die moderne neuere Ausführungsweise zusammen, so ergeben sich für 100 kg als Monohydrat gerechnete Säure folgende Werte:

	Ältere Systemform nur aus Bleikammern bestehend mit Röstöfen für Handbetrieb	Neues System aus Bleikammern (event. nach Meyerschem System) mit Plattentürmen kombiniert bei Anwendung mechanischer Röstöfen
Pyritkosten	1,28 Mk.	1,28 Mk.
Salpetersäureverbrauch	0,21 "	0,21 "
Kohlenverbrauch.	0,19 "	0,19 "
Arbeitslöhne	0,225 "	0,165 "
Reparaturen	0,14 "	0,12 "
Amortisation und Verzinsung .	mindestens 0,583 " bis 0,70 " und darüber	In Rücksicht auf den kleineren Umfang der Anlage sicher nicht über 0,37 "
100 kg als H_2SO_4 gerechnete Säure kosten also exklusive Generalspesen	2,628 " bis 2,745 " resp. bei den häufig zu findenden höheren Anlagekosten entsprechend mehr	2,329 Bei weiterer Verminderung des Kammerraumes durch Ersatz mit Reaktionstürmen event. noch weniger

In der aufgeführten Tabelle repräsentiert der Salpetersäureaufwand 8 bis 9 Proz. der Gestehungskosten des Produktes, eine Ausgabe, die beim Anhydridverfahren zwar in Wegfall kommt, an deren Stelle aber werden andere, nicht unbeträchtliche Werte treten.

Mit obigen Zahlen vergleichen nun Lüty und Niedenführ die Gestehungskosten bei Herstellung der Schwefelsäure als Anhydrid nach den neueren Kontaktverfahren (11. Kapitel).

Soweit sich zur Zeit beurteilen läßt, stellt sich nach ihnen eine Anhydridanlage für eine 20 000 kg Monohydrat entsprechende Tagesleistung wohl für keine der existierenden Methoden billiger als auf 400 000 Mk. In vorstehender Summe wird der Terrainwert für einen gleichen Platzbedarf wie bei der vorher berechneten aus Kammern und Plattentürmen kombinierten Anlage also für etwa 1850 qm à 20 Mk. mit beiläufig 37 000 Mk. anzunehmen sein. Rechnet man wieder eine 5 prozentige Verzinsung des Kapitalaufwandes und eine 7½ prozentige Amortisation der Baukosten, so resultiert für die Selbstkosten von 100 kg als Monohydrat gerechneter Säure eine Quote von mindestens 67 Pfg. Die Licenzabgaben, die von den Besitzern der verschiedenen Verfahren für die in Frage stehende Produktion gefordert werden, variieren zwischen 75 000 und 150 000 Mk.; größere Forderungen, die wohl kaum berücksichtigt worden sind, können füglich außer acht gelassen werden. Die sich hiermit

ergebende Verzinsungs- und Amortisationsrate beträgt auf 100 kg H_2SO_4 noch 10,4 bis 20,9 Pfg. Als beste Ausbringungsziffer für die Produktgewinnung werden 97 bis 98 Proz. der aufgewandten schwefligen Säure bezeichnet. Läßt man diesen Wert auch als Mittelzahl gelten, und berücksichtigt noch den in den Abbränden verloren gegangenen Schwefel, so wird man, 100 kg 50 prozentigen Pyrit zu 2 Mk. nach Abzug des Preises der Abbrände gerechnet, für 100 kg Monohydrat zu demselben Kostenaufwand wie bei dem Kammerprozeß, also zu 1,28 Mk. kommen.

Der Kohlenverbrauch des Kontaktprozesses wird durch den Kraftbedarf der Gasbewegung, der Säurezirkulation und den Wärmekonsum der Kontaktapparatur bedingt.

Die Rabesche Methode (vergl. 11. Kapitel) arbeitet z. Z. mit etwa 6 bis 7 Proz. Kohle auf 100 kg Monohydrat für Kraft; der Heizmaterialverbrauch des Kontaktofens betrug schon für Systeme von etwa 6500 kg Monohydrat Leistung ungefähr 8 Proz. und darunter, wird sich also für 20 000 kg Produkt noch günstiger stellen. Es resultiert somit ein Gesamtkohlenverbrauch von 18,5 bis 22 Proz. pro 100 kg. Die günstigsten Ziffern, die von anderen Anhydridmethoden bekannt geworden sind, lauten auf 20 bis 25 Proz. Heizmaterialaufwand.

Man wird demnach zur Zeit mit einem mittleren Verbrauch von wohl nicht unter 22 Tln. Kohle bei einem Preise von 16 Mk. pro Tonne mit einem Betrage von etwa 35,2 Pfg. pro 100 kg Monohydrat zu rechnen haben.

An Arbeitslöhnen ist für die Dampferzeugung, den Röstofenbetrieb, für Zufuhr des Pyrits und Abfuhr der Abbrände dasselbe wie beim Kammerbetriebe zu rechnen, d. h. es sind bei Anwendung mechanischer Röstöfen 9 Arbeiter, bei Handbetrieb der Öfen 13 Arbeiter erforderlich. Während aber für die Bewachung des Kammerbetriebes bei automatischer Säurehebung zwei Mann in 24 Stunden genügen, sind für Anhydridanlagen für die eigentliche Säureerzeugung 6 Mann, zum mindesten 4 Mann nötig. Somit wird je nach den Umständen bei 13 bis 17 Mann à 3 Mk., die für 20 000 kg Monohydrat erforderlich sind, die Lohnquote für 100 kg $19^1/_2$ bis $25^1/_2$ Pfg. betragen.

Für die Reparaturkosten liegen beim Anhydridprozeß Erfahrungen langjähriger Arbeitsperioden kaum vor. Doch dürfte nicht darauf zu rechnen sein, daß sich dieselben billiger als beim Kammerbetriebe stellen werden.

Nach vorstehenden Ermittelungen ergeben sich für den Anhydridprozeß folgende Herstellungskosten für 100 kg als Monohydrat gerechnete Säure:

	Günstiger Wert für 100 kg	Weniger günstige Ziffer H_2SO_4
Pyrit	1,28 Mk.	1,28 Mk.
Kohlenverbrauch	0,16 "	0,352 "
Arbeitslöhne	0,195 "	0,255 "
Reparaturen	0,12 "	0,14 "
Amortisation und Verzinsung:		
a) der Anlage und des Terrains .	0,67 "	0,67 "
b) der Licenz	0,104 "	0,209 "
100 kg H_2SO_4 kosten ohne Generalspesen	2,529 Mk.	2,906 Mk.

Zu erwähnen bleibt noch, daß der Kammerbetrieb weniger chemische Aufsicht erfordert, als beim Anhydridverfahren nötig ist, daß also für letzteren sich die Generalunkosten etwas höher stellen werden. Ebenso ist noch ein geringer Kostenbetrag für die Verdünnung des erhaltenen rauchenden Produkts auf solches von 50 resp. 60° B. zu berücksichtigen.

Die Vergleichung dieser Werte mit den für den Kammerprozeß für 100 kg H_2SO_4 berechneten 2,335 bis 2,745 Mk. zeigt, daß die neue Methode für nicht konzentrierte Säure z. Z. überhaupt nicht mit dem alten Verfahren in Konkurrenz treten kann.

Wir kommen nun zur Untersuchung der Verhältnisse, mit denen für konzentriertes Produkt zu rechnen ist.

Soll solches aus Anhydrid erzeugt werden, so werden sich die vorberechneten Kosten nur unwesentlich durch Einstellung der resultierenden rauchenden Säure auf den gewünschten Monohydratgehalt modifizieren und mag der geringfügige hierfür in Betracht zu ziehende Betrag außer acht gelassen werden.

Soll hingegen in den Kammern erzeugte Säure von 50 bis 60° B. durch Eindampfung verstärkt werden, so wird ein weiterer Kapitalaufwand für die hierzu nötige Apparatur erforderlich.

Die Konzentration der Schwefelsäure wurde, abgesehen von den heute schon als vorhistorisch geltenden, früher benutzten Glasapparaten, durch lange Jahre hindurch in der Hauptsache in Platingefäßen ausgeführt. Je nach der Konstruktion derselben und der aufgewandten Blechdicke war ihr Platinbedarf ein sehr verschiedener und variiert für 20000 kg als Monohydrat gerechneten Produktes für die Herstellung der gewöhnlichen 66 grädigen Säure (mit 93 Proz. H_2SO_4) zwischen 60 bis 100 kg. Am meisten ist die Anwendung der Platingoldapparate zu empfehlen, da diese dem geringsten Verschleiß unterworfen sind.

Für die tägliche Herstellung von 20000 kg H_2SO_4, die als 93 proz. Säure erhalten werden sollen, sind je nach dem Konzentrationssystem, das zur Anwendung kommt, bei heutigen Preisen für Gebäude, Platinapparate, Bleipfannen, Öfen und Zubehör 140000 bis 260000 Mk. Kapitalaufwand erforderlich.

Nimmt man für die Kammersäure entsprechend den vorher angestellten Berechnungen die billigeren Herstellungskosten, wie sie ein modernes System ergibt, an, so stellen sich die Ausgaben für die Umwandlung von 20 000 kg (als H_2SO_4 gerechnet) in Produkt von 93 Proz. wie folgt:

	Maximal	Minimal
20 000 kg Monohydrat zu 2,33 Mk. pro 100 kg =	466,—	466,— Mk.
3600 kg Kohle, die Tonne zu 16 Mk.		57,60 „
4400 kg „	70,40	
4 Arbeiter à 3 Mk.	12,—	12,— „
Platinverlust (vergoldete Apparate vorausgesetzt) . .	0,30	0,23 „
Reparaturen	10,—	7,50 „
5 Proz. Verzinsung und, da Platinabnutzung besonders gerechnet, 3 Proz. Amortisation für die vom Betrieb stärker konsumierte Gesamteinrichtung bei 140 000 Mk. nur 1½ Proz., für die weniger der Abnutzung ausgesetzte Apparatur bei 260 000 Mk. Anlagekosten	47,—	29,20 „
21 500 kg Säure von 93 Proz. Monohydrat kosten inkl. Generalspesen	605,70 bis	572,53 Mk.
also 100 kg 2,66 bis 2,82 Mk.		

Hieraus erhellt, daß, wiewohl die mit größerem Platinaufwand hergestellten Apparate geringere Platinabnutzung und weniger Reparaturkosten verursachen, diese doch für die Totalkosten des Produktes ein wesentlich ungünstigeres Resultat zur Folge haben.

Die Herstellung von 93 proz. Säure nur in Bleipfannen und gußeisernen Apparaten bedingt einen Mehraufwand an Heizmaterial von 40 bis 50 Proz. Da dann weiter eine Produktion wie die in Frage stehende eine viel größere Apparatur in Anspruch nimmt, vermehren sich auch die Arbeitslöhne beträchtlich. Vor allem aber muß bei Gußeisenapparaten mit sehr hohen Reparaturkosten und einer Amortisationsquote von reichlich über 10 Proz. gerechnet werden. Unter diesen Bedingungen kommt man bei dieser Konzentrationsweise zu Gestehungskosten des Produktes, die den vor für Platinapparate ermittelten nicht im entferntesten Konkurrenz halten können. Dagegen hat in den letzten Jahren das Keßlersche Konzentrationsverfahren mit Recht mehr und mehr Eingang gefunden. Besonders hat die englische Industrie seinen hohen Wert schnell erkannt und ihm weiteste Verbreitung gegeben.

Die Arbeit mit dem Keßlerapparat stellt sich um so rentabler, wenn man die Vorkonzentration der Kammersäure auf 60° in Bleipfannen, die auf den Gaskanälen der Pyritbrenner ihre Aufstellung finden, bewirkt. Nach Niedenführ hat man (worüber sich auch Lunge in seinem Handbuch der Sodaindustrie in ähnlicher Weise äußert) diese Art der Vorkonzentration in Deutschland mit Unrecht und nur darum verlassen, weil hier der konstruktiven Behandlung bei der Aufstellung der Bleipfannen nicht die entsprechende Sorgfalt zu Teil geworden war, wodurch häufige Leckage derselben veranlaßt worden ist. Im

Auslande, besonders wo mit teuerem Brennmaterial gerechnet werden muß, hat man es verstanden, die Bleipfannen auf den Kiesöfen in haltbarer rationeller Weise zu arrangieren.

Für die in Frage stehende Produktion wird sich die gesamte Konzentrationsanlage mit Keßlerapparat und Bleipfannen auf den Pyritbrennern inkl. Gebäude auf 35 000 Mk. stellen. Die Konzentrationskosten berechnen sich pro Tag in folgender Weise:

20 000 kg als Monohydrat berechnete Kammersäure, 100 kg 2,33 Mk.	466,— Mk.
2000 kg Koks, 1 Tonne 16 Mk.	32,— "
1200 kg Kohle, 1 " 16 "	19,20 "
4 Arbeiter à 3 Mk.	12,— "
Reparaturen (die am eigentlichen Keßlerapparat resultierenden Remontekosten sind sehr niedrig, nach Angaben einer bekannten englischen Fabrik nur etwa 17 Pfg. pro 1000 kg 93 proz. Säure)	6,00 "
15 Proz. Amortisation und Zinsen auf 35 000 Mk. Anlagekapital	14,60 "
21 500 kg 93 proz. Säure kosten exkl. Generalunkosten	549,80 Mk.

100 kg 2,56 Mk.

Handelt es sich um Säure von 94 bis 96 Proz. Monohydrat, so können für solche Keßlersche Apparate in ähnlich vorteilhafter Weise benutzt werden.

Für hochkonzentriertes Produkt von 97 bis 98 Proz. kommt man bei Anwendung vergoldeter Platinapparate zu folgenden Resultaten: die gesamten Anlagekosten werden, wenn 20 000 kg als Monohydrat gerechnete Kammersäure auf 97 bis 98 Proz. gebracht werden sollen, bei 380 000 Mk. betragen. Die täglichen Herstellungskosten für das Produkt sind die folgenden:

20 000 kg als Monohydrat gerechnete 50 gräd. Säure pro 100 kg 2,33 Mk.	466,— Mk.
5800 kg Kohle, pro Tonne 16 Mk.	92,80 "
6 Arbeiter à 3 Mk.	18,— "
Platinverlust	0,45 "
Reparatur	20,— "
8 Proz. Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals	62,22 "
2050 kg Produkt von 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 kosten exkl. Generalunkosten	659,47 Mk.

oder 100 kg 3,22 Mk.

Aus Anhydrid hergestellte Säure von 93 Proz. H_2SO_4 Gehalt würde sich bei Vernachlässigung der Ausgaben für die Verdünnung der rauchenden Säure laut den berechneten Minimal- und Maximalziffern um 2,35 bis 2,79 Mk., solche von 97/98 Proz. Gehalt auf 2,47 bis 2,92 Mk. stellen.

Somit kommen wir zu folgenden vergleichenden Aufstellungen für 100 kg konzentrierter Säure.

a) mit 93 Proz. H_2SO_4-Gehalt hergestellt:

Im Platingoldapparat		Im Keßlerapparat	Nach Kontaktverfahren	
Minimal	Maximal	im Mittel	Minimal	Maximal
2,66 Mk.	2,82 Mk.	2,56 Mk.	2,35 Mk.	2,70 Mk.

b) von 97/98 Proz. H_2SO_4-Gehalt hergestellt:

Im Platingoldapparat	Nach dem Kontaktverfahren	
	Minimal	Maximal
3,22 Mk.	2,47 Mk.	2,83 Mk.

Diese Untersuchungen haben Lüty und Niedenführ zu folgenden Schlüssen geführt.

Für die Herstellung von Säuren von 50 bis 60° B. ist ein nach heutigen Prinzipien konstruiertes System des älteren Prozesses entschieden als rentabler arbeitend anzusehen, als Anlagen nach dem Anhydridverfahren.

Für die Gewinnung von 93 prozentiger Säure stellt sich das letztere günstiger, als die Konzentration von Kammersäure in Platinapparaten. Dagegen hält die im Keßlerapparat eingedampfte Säure in ihren Gestehungskosten der Anhydridsäure entschieden das Gleichgewicht, um so mehr, wenn man berücksichtigt, daß in die Mittelwerte der letzteren $\frac{2,35 + 2,70}{2} = 2,525$ Mk. die Kosten für die Verdünnung der rauchenden Säure auf 93 Proz. nicht eingesetzt sind. Auch steht wohl heute noch in Frage, ob für den Anhydridprozeß nicht mit höheren Amortisationssätzen gerechnet werden muß, als in den vorliegenden Kalkulationen geschehen ist.

Soll hingegen 97 bis 98 proz. Produkt gewonnen werden, so wird man für diesen Fall mit dem Konzentrationsverfahren zu viel billigeren Gestehungspreisen kommen, als wenn Kammersäure in Platinapparaten konzentriert wird. An dieser Tatsache wird auch dadurch nichts geändert, daß man etwa, wie es häufig geschieht, nur einen Platinkessel und auf diesen folgend einen oder mehrere gußeiserne Apparate anwendet.

Die vorstehenden Studien führen aber noch zu einer anderen Folgerung: Wenn nach denselben Kammersäure moderner Systeme sich viel billiger stellt, als aus Anhydrid gewonnene 50° Säure und die Vorteile der letzteren erst für konzentriertes Produkt in Erscheinung treten, so muß folgerichtig diejenige starke Schwefelsäure die billigste sein, die durch Auflösen von Anhydrid in Kammersäure, oder besser noch in mit auf den Pyritbrennern aufgestellte Bleipfannen auf 60° B. verstärkter Kammersäure erhalten wird.

Folgende Berechnung diene hierfür als Beleg.

Für 100 kg 93 proz. Säure sind erforderlich:

	Minimal	Maximal
33,6 kg SO_3 = 41 kg H_2SO_4, 100 kg zu 2,529 resp. 2,906 Mk.	1,037	1,191 Mk.
66,4 kg 60° Säure nach dem Kammerverfahren hergestellt = 51,8 kg H_2SO_4, 100 kg = 2,33 Mk.	1,207	1,207 „
100 kg Säure von 93 Proz. H_2SO_4 kosten also . .	2,244	2,398 Mk.

Somit stellt sich nach Lüty und Niedenführ das durch Auflösen von Anhydrid in auf 60° B. gebrachter Kammersäure erhaltene Produkt um einen recht wesentlichen Beitrag billiger, als das nur aus Anhydrid gewonnene. Dieselben Bedingungen gelten natürlich auch für 97/98 proz. resp. 100 proz. Säure.

Solange die Industrie der konzentrierten Schwefelsäure mit dieser Tatsache zu rechnen hat, wird der Fabrikant auch für die Gewinnung von starker Säure seine alten Bleikammern beibehalten und braucht nur soviel Anhydrid zu erzeugen, als ihm nötig ist, um das Kammerprodukt mittels desselben auf die erforderliche Grädigkeit zu bringen. Allerdings sollen auch die alten Kammeranlagen zu einer intensiveren Raumausnutzung durch die von der modernen Technik hierzu dargebotenen Mittel gebracht werden, damit durch Verminderung der Amortisationsquote, daneben auch der Arbeitslöhne, Reparaturkosten u. s. w. ein niedrigerer Gestehungspreis der Kammersäure gesichert wird. In dieser Hinsicht bleibt allerdings gerade auch in Deutschland noch sehr viel zu tun übrig, da eine große Anzahl unserer Säureanlagen recht veraltet ist und schlecht ausgenutzt wird.

Wenn sich für kleinere Betriebe die Zukombinierung des Anhydridprozesses zur Kammeranlage nicht verlohnt, da ersterer bei zu geringer Produktion im Verhältnis zu hohe Anlagekosten erfordert, so können solche für Säuren bis etwa 95 Proz. Monohydrat sich ruhig der Keßlerkonzentration bedienen, die ihnen immer noch einen konkurrenzfähigen Einstandspreis der Ware geben wird. Auch wäre die genossenschaftliche Errichtung einer Anhydridfabrik durch mehrere Kammersäureproduzenten ein Modus, der letzteren eine gesicherte Position auf dem Markte schaffen würde.

Lüty und Niedenführ besprechen schließlich auch die Konzentrationskosten nach dem S. 818 beschriebenen System von Zanner, wo die Eindampfung im Gaskanale der Kiesöfen kostenlos geschieht.

Nimmt man für ein rationell durchgeführtes derartiges Konzentrationssystem mit etwa 5000 kg Tagesleistung einen erforderlichen Kapitalaufwand von sogar 4000 Mk. an, so würden sich mit Benutzung des eingangs berechneten Wertes für Kammersäure die Kosten des konzentrierten Produktes maximal wie folgt stellen:

4650 kg als Monohydrat gerechnete Kammersäure, 100 kg = 2,33 Mk.	108,34 Mk.
2 Arbeiter à 3 Mk.[1])	6,— „
Reparaturen[1])	6,— „
20 Proz. Amortisation und Verzinsung der Anlagekosten[1])	2,40 „
Somit kosten unter ungünstigsten Verhältnissen 5000 kg Säure von 93 Proz. H_2SO_4	122,74 Mk.
oder 100 kg = 2,45 Mk.	

Ich habe die Arbeit von Lüty und Niedenführ großenteils ausführlich wiedergegeben, weil sie die einzige mir zugängliche Quelle aus neuester Zeit über die Kosten der Schwefelsäure ist, kann ihre Angaben aber natürlich nicht kontrollieren. Die früheren Angaben Lütys (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 489) sind dadurch als überholt anzusehen.

Meine Bemühungen, authentische Angaben über die Gestehungskosten der Säure nach den neueren Kontaktverfahren für dieses Buch von den verschiedenen Interessenten selbst zu erhalten, sind vergeblich gewesen.

Vergleichung der Gestehungskosten der Schwefelsäure aus Schwefel oder Pyriten in Amerika. Stahl (Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 54) bezeichnet frühere Angaben von Adams und Kelley als unrichtig. Nach ihm stellen sich im Osten von Nordamerika die Kosten für 50grädige Kammersäure (ohne Verpackung u. s. w.) wie folgt:

A. Aus Schwefel.

2,5 Tonnen Schwefel (5600 Pfd.) zu 21 Doll.	52,50 Doll.
225 Pfd. Salpeter	4,50 „
200 Pfd. Schwefelsäure 60° B. zu —,40 Doll.	—,88 „
4 Arbeiter einschließlich Feuermann	6,— „
Abnutzung der Öfen, Kammern, Gebäude	5,40 „
Reparaturen	2,70 „
Kohlen, Beleuchtung u. s. w.	2,— „
Verwaltungskosten	5,— „
Verzinsung des Kapitals	5,— „
13,5 Tonnen Kammersäure	83,98 Doll.
1 Tonne „	6,22 „

[1]) Alles mehr als reichlich gerechnet.

B. Aus Schwefelkies.

5,5 Tonnen Kies mit 37 Proz. nutzbarem Schwefel zu 6 Doll.	33,—	Doll.
180 Pfd. Salpeter	3,60	„
250 „ Schwefelsäure 60° B.	1,—	„
Brechen des Kieses und Fortschaffen der Rückstände	1,40	„
6 Arbeiter, einschließlich Feuermann	9,—	„
Abnutzung der Öfen, Gebäude und Kammern u. s. w.	5,50	„
Reparaturen	2,75	„
Kohlen, Beleuchtung u. s. w.	2,—	„
Verwaltungskosten	5,—	„
Verzinsung	5,50	„
11 Tonnen Kammersäure kosten	68,75	Doll
1 Tonne „ kostet	6,25	„

Das Reinigen von Arsen kostet bei geringem Arsengehalt 10 Cents die Tonne, bei großem aber viel mehr. Mithin kommen die Kosten gleich hoch, wenn die Tonne Kies mit 37 Proz. nutzbarem Schwefel 6 Doll., d. h. der Schwefel darin 16,20 Doll. kostet, gegenüber 21 Doll. in sizilianischem Schwefel. Der Unterschied von 4,80 Doll. stellt die Minderwertigkeit einer Tonne nutzbaren Kiesschwefels gegenüber einer Tonne sizilianischen Schwefels dar. Bei arsenreichen (spanischen und anderen) Kiesen muß man die Minderwertigkeit auf 6,30 Doll. erhöhen. Kostet also z. B. solcher Kies mit 47 Proz. Schwefel 8 Doll., so kostet der Schwefel darin 17 Doll., und dies ist das Äquivalent eines Preises von 23,30 Doll. für sizilianischen Schwefel.

Elftes Kapitel.

Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (sächsisches oder Nordhäuser Vitriolöl, Oleum) und des Anhydrids.

Schon im dritten Kapitel dieses Werkes (S. 137 ff.) ist eine Beschreibung der rauchenden Schwefelsäure gegeben, und diese als eine Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Pyroschwefelsäure, $\begin{matrix} SO_2-OH \\ >O \\ SO_2-OH \end{matrix}$ charakterisiert worden, welche Verbindung neuerdings fast ganz rein, als sogenanntes „festes Vitriolöl“ in den Handel kommt, während das gewöhnliche, flüssige Oleum eine Auflösung davon in Schwefelsäuremonohydrat ist.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das rauchende Vitriolöl diejenige Form, in welcher die Schwefelsäure zuerst schon im alchemistischen Zeitalter hergestellt worden ist. Es ist jetzt nicht mehr nachzuweisen, wie und wo sich dieser Zweig der chemischen Technik allmählich zu einer Art von Großindustrie, natürlich nach damaligem Maßstabe, entwickelt hat. Nur soviel ist sicher, daß diese Industrie sich im 18. Jahrhundert im Harz, zu Braunlage und Goslar, konzentriert und definitiv zu dem gestaltet hat, was wir dann später in größerem Maßstabe in Böhmen wiederfinden. Diese Fabriken im Harz haben bis 1858 bestanden und sind erst dann als unrentabel eingegangen. Die Oleumfabrikanten hatten ein Verkaufslager zu Nordhausen in Preußisch-Sachsen, wo zwar nie eine Fabrik ähnlicher Art bestand, was aber doch zu dem früher allgemein verbreiteten Namen: „Nordhäuser Vitriolöl“ Veranlassung gegeben hat. (Vergl. Kerl-Stohmanns Chemie, 4. Aufl. 7, 1143.) Die erste veröffentlichte Beschreibung der Oleumfabrikation scheint diejenige von J. C. Bernhardt, Chymische Versuche und Erfahrungen, Leipzig 1755, gewesen zu sein. Von dort kam sie im Jahre 1778 nach Lukavic in Böhmen, wo aber zuerst nur Vitriolstein gemacht wurde, den man dann nach dem Harz zur Destillation schickte. (In Lukavic wurde dann im Jahre 1807 auch das erste Bleikammersystem in Böhmen durch Leopold Schrattenbach erbaut, dem dann Ignaz Brem, vergl. S. 7, erst nachfolgte. In Österreich war übrigens schon 1804 in Nußdorf eine Bleikammer erbaut worden.) Die Begründung der

Oleumfabrikation in voller Durchführung in Böhmen geschah erst 1792 zu Silberbach bei Graslitz durch Joh. David Starck (geb. 1770). Bei dessen Tode im Jahre 1841 fabrizierten seine verschiedenen Werke in Böhmen jährlich schon 23 000 Ztr. Oleum und 8000 Ztr. Caput mortuum, neben vielen anderen Produkten, und hatten sie schon die Oleumfabrikation beinahe monopolisiert[1]).

Lange Zeit vermochten die Starckschen Fabriken den damals verhältnismäßig geringen Bedarf der Industrie an rauchendem Vitriolöl mit Leichtigkeit zu decken. Warum und wie darin dann eine gründliche Änderung eintrat, wird später dargelegt werden. Zunächst aber geben wir eine Beschreibung der Harzer, dann in Böhmen üblichen Methode der Darstellung von Oleum aus Vitriolstein, welche bis zum letzten Viertel des 19. Jahrhunderts alle rauchende Schwefelsäure des Handels lieferte.

Die Fabrikation des rauchenden Vitriolöls aus Vitriolstein.

Obwohl aller Wahrscheinlichkeit nach das rauchende Vitriolöl gerade die Form ist, in welcher die Schwefelsäure zuerst dargestellt worden ist, und obwohl es noch bis um 1850 an verschiedenen Orten im Harz fabriziert wurde, so hatte sich doch neuerdings die Fabrikation desselben nach der früher allein gebräuchlichen Methode ganz und gar auf Böhmen konzentriert, und war so gut wie ganz in die Hände einer einzigen Firma, Johann David Starck, übergegangen. Der Grund davon lag darin, daß bei dieser Fabrikation der Arbeitslohn einen verhältnismäßig sehr großen Teil der Kosten ausmacht, und daß sie einen unverhältnismäßig großen Raum und eine Unmenge von kleinen Apparaten beansprucht, so daß sie nur unter ganz bestimmten Umständen rentabel sein kann. Es waren daher alle anderen, und auch die Fabriken am Harz, eingegangen.

Über die böhmische Fabrikation sind wir genau unterrichtet durch eine Schilderung von Egid V. Jahn (Wagners Jahresber. f. 1873, S. 220), welche wir zuerst auszüglich wiedergeben, und zu der nur einzelne Nachträge gemacht werden sollen[2]).

Die Basis dieses eigentümlichen Industriezweiges bilden die Przibramer Schiefer der Silurformation, die direkt auf den Urtonschiefern aufliegen und von sehr verschiedenem Habitus sind. Entweder schließen sie sich den Urtonschiefern in jeder Beziehung an (taube Schiefer, zum Teil als Dachschiefer benutzt), oder aber sie sind durch einen mehr oder minder reichen Gehalt an Pyrit (1 bis 31 Proz.) und Kohle ausgezeichnet. Die letzteren unterscheiden sich von den übrigen Schiefern des gleichen geologischen Horizontes durch ihre dunklere Färbung und ihr bedeutenderes spezifisches Gewicht, was bei ihrer Aufsuchung eine große Erleichterung gewährt. Man nennt sie Alaun- oder richtiger Vitriolschiefer. Sie treten an den Begrenzungen der Pilsener Kohlen-

---

[1]) Obige historische Notizen entnehme ich aus Wrany, Geschichte der Chemie in Böhmen, Prag 1902. Sie sind aus den gleich folgenden Mitteilungen von Jahn zu ergänzen.

[2]) Dieser Auszug ist erheblich kürzer als der in der 2. Aufl. S. 766 ff. gegebene, da diese Industrie jetzt ganz aufgehört hat.

mulde in Lagern von meist bedeutender Mächtigkeit (einige Fuß bis 20 Klafter) und bedeutender Erstreckung auf, und machten sich durch ihre besondere Oxydierbarkeit und die häufigen Auswitterungen von Eisenvitriol schon frühzeitig bemerklich. Bei starkem Tonerdegehalt, was seltener zutrifft, diente der Vitriolschiefer zur Alaundarstellung, bei geringerem Tonerde- und bedeutenderem Pyritgehalt zur Darstellung von Eisenvitriol und Vitriolstein (Ferrisulfat), woraus sich die Darstellung des Vitriolöles naturgemäß entwickelte.

Die Pilsener Schwefelwerke werden schon im Jahre 1526 erwähnt. Das rauchende Vitriolöl, Oleum, auch Nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure genannt, ist notorisch die älteste bekannte Schwefelsäure und wurde zuerst in Böhmen dargestellt, von wo sich die Fabrikation nach Sachsen und dem Harze verbreitete. Sie hat aber dort schon lange aufgehört und sich nach ihrer Heimat zurückgezogen. Der dreißigjährige Krieg mit seinen Folgen vernichtete die metallurgische und chemische Industrie Böhmens fast vollständig, und erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts begann diese wieder aufzuleben, namentlich um Pilsen und Elbogen herum, wo das reiche Vorkommen fossiler Brennstoffe in unmittelbarer Nähe von Vitriolschiefer die billigste Erzeugung des Rohstoffes und Schutz vor der übermächtigen Konkurrenz der englischen Schwefelsäure boten. In Groß-Lukavic wurde schon seit 1778 aus Eisenvitriol Oleum gebrannt, aber nur in geringen Quantitäten (der Zentner kostete 50 Gulden). Erst im Jahre 1792 wurde diese Fabrikation durch Johann David Starck mit Erfolg aufgenommen. Er verschrieb die ersten Arbeiter aus Sachsen und benutzte als Rohmaterial zuerst kalzinierten Eisenvitriol, sodann Vitriolstein, welche aus Altsattel angekauft wurden. Der Mangel an Brennstoff führte zur Anlegung von Werken in Egertal und im Pilsener Kreise. 1873 wurden auf den 12 Starckschen Werken Produkte im Werte von $4^1/_2$ Mill. Gulden erzeugt, davon 60 000 Wiener Zentner Oleum und 20 000 Ztr. Caput mortuum. Die gewaltige Starcksche Konkurrenz und das daraus resultierende Sinken der Preise machte allen schwächeren Unternehmern die Arbeit unmöglich und dieser Industriezweig wurde tatsächlich in jener Hand monopolisiert.

Die Oleumindustrie zerfällt in 1. Darstellung des Vitriolsteines, 2. die Oleumbrennerei, 3. die Caput-mortuum-Verarbeitung.

Die Erzeugung des Vitriolsteines geschah früher aus Eisenvitriol- und Alaunmutterlaugen, die vorwiegend Ferrisulfat enthalten, dann aber hauptsächlich aus Vitriolschiefer, der besonders bei Hromic, Littau und Weißgrün bergmännisch gewonnen wird. Zusammensetzung desselben nach Anthons Untersuchungen (1842; siehe Tabelle auf folgender Seite).

Die beiden letzten Varietäten enthalten meist Ferrosulfat als wasserlöslichen Bestandteil.

Das Erz wird auf Halden gestürzt, darüber und an den Seitenwänden laufen Rinnen zur Wasserzuleitung. Um den der Verwitterung förderlichen Luftzutritt zu vermehren, läßt man bei der Ausführung der Halden senkrechte und wagerechte Kanäle. Die Verwitterung dauert im Durchschnitt drei Jahre; da man viel mehr Erz als nötig aufstürzte, so bekommt man immer Laugen von höchster Konzentration.

	Vitriolschiefer				
	von Weiß-grün I	von Weiß-grün II	von Darova	von Hromic	von Briza
a) Löslich in Wasser:					
(Calcium-Magnesium-Ferrosulfat)	1,20	2,80	1,00	1,60	0,80
b) Unlöslich in Wasser:					
Schwefeleisen	12,37	31,53	14,50	11,58	14,33
Eisenoxyd	0,76	2,17	2,42	0,16	0,64
Tonerde	3,50	2,40	2,80	1,20	1,30
Kieselsäure	74,90	55,96	71,21	75,70	73,40
Kohlenstoff	6,09	4,99	6,84	8,40	8,80
CaO, Cu, Se, As . . . . . . Verlust	1,18	0,15	1,23	1,36	0,73
Spezifisches Gewicht	2,76	3,15	2,67	2,56	2,85

Beim Liegen an der feuchten Luft verwittern die Erze und erhitzen sich; der Pyrit oxydiert sich zu Ferrosulfat und endlich zu Ferrisulfat, neben dem sich auch etwas Aluminiumsulfat bildet. Diese Salze, sowie die schon vorher vorhandenen löslichen Bestandteile, werden durch Wasser aus den oben erwähnten Rinnen ausgelaugt. Die braune Lauge, welche durchschnittlich 18° B., mitunter bis 23° B. zeigt, verweilt einige Zeit in dem Laugenbottich, wo sie durch den Luftzutritt etwas abdunstet und sich höher oxydiert. Sie wird nun in den Sudhütten in gedeckten, gemauerten Pfannen mit Oberfeuer auf 40° B. konzentriert; die Aschen- und Rußteilchen lagern sich in Absatzgefäßen ab und die klare Lauge wird weiter in Eisenkesseln bis zur Sirupsdicke eingedampft. Man läßt sie dann auf den Boden der Sudhütte fließen, wo sie zu rohem Vitriolstein oder Rohstein erstarrt. Dieser ist eine harte, blaßgrüne oder gelbgrüne Substanz, welche noch viel Ferrosulfat und Kristallwasser enthält. Der Rohstein wird in Flammenöfen noch weiter erhitzt, um ihn zu entwässern und möglichst in Ferrisulfat überzuführen, was freilich im Großbetriebe nie vollständig zu erreichen ist. Der kalzinierte Vitriolstein ist somit wesentlich wasserfreies Ferrisulfat. Es ist von gelblich weißer Farbe, löst sich in Wasser fast ohne Rückstand mit rotgelber Farbe und reagiert stark sauer. Er enthält immer noch ein wenig Ferrosulfat und in wechselnden Mengen die Sulfate von Aluminium, Magnesium und Calcium. Der kalzinierte Vitriolstein kommt in die Oleumhütten; er liefert verschiedene Mengen von Vitriolöl, nämlich früher nur 33 Proz., später 40 bis 50 Proz.

Die Oleumbrennerei wird in Galeerenöfen betrieben. Die Firma J. D. Starck besitzt zu Bras, Kasnau, Bykov und Davidsthal 12 Oleumhütten mit zusammen 120 Öfen.

Der kalzinierte Vitriolstein wird in Quetschwerken zerkleinert und in die aus feuerfestem Ton angefertigten Oleumkolben eingetragen. Auf jeder Seite

des Galeerenofens befinden sich vier Reihen von je 34 Kolben übereinander, die in der Mitte mit den Böden fast aneinander stoßen. Zu oberst bilden 34 große Retorten eine fünfte Reihe; diese sind an beiden Seiten offen, gehen quer durch den ganzen Ofen und haben an jeder Seite eine Vorlage. Ebenso ist an jeden kleineren Kolben eine tönerne Vorlage von solcher Größe gelegt, daß sie das Produkt von vier bis fünf aufeinander folgenden Destillationen zu fassen vermag. Der Hals der Vorlage ist an der Mündung enger, wird daher in den Kolbenhals hineingeschoben und die Fugen werden mit Ton verstrichen. Ein Galeerenofen dieser Art faßt daher 272 kleine und 34 große Oleumkolben und 340 Vorlagen. Der untere Teil des Ofens, in dem Feuerraum, Rost und Aschenfall untergebracht sind, ist aus solidem Mauerwerk aufgeführt; der obere Teil besteht aus einer leichten, durchbrochenen Wölbung, durch deren Öffnungen die Hälse der Kolben so gesteckt werden, daß sie keiner weiteren Stütze bedürfen. Die untere Reihe der Vorlagen liegt auf dem Mauerwerk des Ofens; die oberen Reihen liegen auf hölzernen Latten.

Die Beschickung der Kolben beträgt durchschnittlich $1^1/_2$ Pfund und wird mit einer löffelartigen Blechschaufel ausgeführt. Jährlich werden 724 000 Stück Kolben und 40 000 Stück Vorlagen verbraucht; früher das Doppelte. Sie kommen in den eigenen Töpfereien der Hütten auf drei bis fünf Kreuzer zu stehen.

Das wasserfreie Ferrisulfat zerfällt bei der Destillation bekanntlich in Eisenoxyd und flüchtiges Schwefelsäureanhydrid. Beim Beginne der Destillation wird die Temperatur langsam gesteigert, so daß erst nach etwa vier Stunden die unterste Kolbenreihe auf Rotglut gelangt. In dieser Periode sind die Kolben noch offen und wird fast alles Ferrosulfat in Ferrisulfat verwandelt. Bei gesteigerter Hitze erscheinen sodann in der Mündung der Kolben Wasserdämpfe und schweflige Säure, herrührend von Aluminiumsulfat und noch übrigem Ferrosulfat. Hierauf kommen dicke weiße Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche den richtigen Zeitpunkt zum Anlegen der Vorlagen bezeichnen. Da der Vitriolstein möglichst vollständig entwässert wird, so muß die erforderliche Menge Wasser in den Vorlagen vorgeschlagen werden, um das Schwefelsäureanhydrid zu absorbieren und in Oleum zu verwandeln. Es kann dies entweder durch Anwendung von Regenwasser oder von englischer Schwefelsäure geschehen. Im ersteren Falle gibt man in die Vorlage 15 Lot Wasser und es ist ein vier- bis fünfmaliger Brand mit ebenso oft erneuter Kolbenfüllung erforderlich, um die gewöhnliche Konzentration des Oleums von 79° B. zu erreichen. Füllt man die Vorlagen mit englischer Schwefelsäure von 66° B., so ist nur ein drei- bis viermaliger Brand nötig, um Oleum von bis 80° B. zu erzeugen.

Wenn das Oleum die nötige Konzentration erlangt hat, was man meist an der Schnelligkeit erkennt, mit der ein eingetauchter Holzspan verkohlt wird, so füllt man es in tönerne Flaschen über und überläßt es durch acht Tage der Ruhe, wobei sich die mechanisch mit fortgerissenen Verunreinigungen als Bodensatz abscheiden, von dem die klare Säure abgezogen wird.

Der Rückstand, der sich nach vollendeter Destillation in den Kolben vorfindet, geht als Caput mortuum, Kolkothar, Engel- oder Englischrot,

Polierrot. Im Jahre 1872 erzeugt man im ganzen aus 58561 Ztr. Vitriolstein 34410 Ztr. (= 58,4 Proz.) Oleum und 19732 Ztr. (= 33½ Proz.) Caput mortuum. [Der Widerspruch zwischen der Ausbeute von 58,4 und der oben angegebenen von 40 bis 50 Proz. erklärt sich wahrscheinlich durch die vorgeschlagene englische Schwefelsäure, welche in den 58,4 Proz. mit enthalten ist.]

Das glühende Caput mortuum wird nach jedem Brande mit Kratzen aus dem Kolben herausgezogen und zeigt verschiedene Farbennüancen, je nach der Hitze, der er ausgesetzt war. In der unteren Kolbenreihe ist es dunkler, in den oberen heller gefärbt. Die Verarbeitung des Caput mortuum zur Handelsware geschieht in der Fabrik zu Bras, in der Weise, daß man es in einer Feinmühle mit französischen Steinen zerkleinert und nochmals, mit Kochsalzzusatz, bei sorgfältig geregelter Temperatur ausglüht. Hierbei erfährt das Produkt eine verschiedene Behandlung je nach der erwünschten Farbennüance. Die gelbe Nüance erhält man bei 2 Proz. Salzzusatz nach einstündigem Glühen und allmählichem Auskühlen in verschlossenem Raume; die braune bei 4 Proz. Salzzusatz; die violette bei 6 Proz. Salzzusatz nach sechsstündigem, allmählich verstärktem Glühen und rascher Abkühlung.

Das Ausglühen geschieht in langen Tonröhren, ähnlich den Oleumkolben, die in Galeerenöfen in fünf Reihen übereinander angeordnet sind, so daß jeder Ofen mit 60 Stück Röhren beschickt wird. Die Operation ist insofern nicht ohne Schwierigkeit, als das Caput mortuum leicht verbrennt, d. h. dunkelbraun wird, wo es dann als Farbe geringen Wert besitzt. Die Regulierung der Temperatur in den Öfen ist daher von besonderer Wichtigkeit und erfordert viel Umsicht und Übung des Werkmeisters und der Arbeiter. Das beste Caput mortuum (F) ist in den zwei obersten Reihenröhren enthalten. Nach der Abkühlung wird es gesiebt und auf Schlämmherden geschlämmt. Sodann werden durch Mengung der obengenannten Hauptnüancen und des Rohproduktes miteinander in verschiedenen Mengenverhältnissen die verschiedenen, zwischen Gelb, Purpurrot und Dunkelviolett gelegenen Nüancen des Handels erzeugt, auf Trockenherden getrocknet und verpackt. — So weit der Bericht von Jahn. Weitere Angaben finden sich in Kerl-Stohmanns Chemie, a. a. O., vergl. S. 869 und in der 2. Aufl. dieses Werkes I, S. 772.

Die Kleinheit der zur Zersetzung des Vitriolsteins gebräuchlichen Kolben und die damit zusammenhängende Vervielfältigung desselben, erklären sich daraus, daß bei größerem Durchmesser der Apparate die Hitze zu ungleichmäßig durchdringen, und großen Verlust durch Überhitzung des einen, und unvollständige Erhitzung eines anderen Teiles der Beschickung hervorrufen würde.

Die Mitteilung von Stolba (Fischers Jahresber. 1885, S. 316) fügt zu dem Bekannten nicht viel Neues. Wir führen hier nur die folgenden Analysen an:

1. Vitriolstein.

Ferrisulfat	50,17	Natriumsulfat	0,11
Aluminiumsulfat	11,94	Kaliumsulfat	0,13
Ferrosulfat	1,35	Schwefelsäure	1,49
Magnesiumsulfat	1,17	Kieselsäure	9,10
Calciumsulfat	0,33	Spuren von Mn, As, P_2O_5	—
Kupfersulfat	0,20	Wasser	23,31
			99,30

2. Caput mortuum.

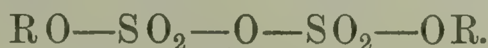
Eisenoxyd	74,62	Schwefeltrioxyd	5,17
Tonerde	12,53	Kieselsäure	1,17
Magnesia	3,23	Kupferoxyd	0,20
Kalk	0,82	Wasser	1,30
			99,04

Aus besonderer Quelle kann ich hinzufügen, daß unter den günstigsten Bedingungen das Ausbringen aus 100 Tln. Vitriolstein, mit 52 bis 54 Tln. SO_3, kaum 36 Tle. Schwefelsäureanhydrid von 95 bis 96 Proz. beträgt, selbstverständlich aufgelöst in der in den Vorlagen enthaltenen Säure.

Im Jahre 1793 kostete ein Zentner rauchendes Vitriolöl in Böhmen 50 Gulden, 1873 10 Gulden; die Erzeugung betrug 1832 etwa 1000 Tons, 1846: 3000 Tons, 1873: 3360 Tons, 1884: 4350 Tons. Im Jahre 1900 wurde die Fabrikation von Oleum aus Vitriolstein in Böhmen endgiltig eingestellt.

Die Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid und rauchendem Vitriolöl aus künstlich dargestellten Sulfaten.

Man kann behufs Erzeugung von Schwefeltrioxyd aus Sulfaten zwei Wege einschlagen, nämlich entweder solche Sulfate verwenden, welche bei hinreichend niedriger Temperatur Schwefeltrioxyd abspalten, oder aber zu denjenigen Verbindungen greifen, welche zwischen Schwefeltrioxyd und den Sulfaten in der Mitte stehen, nämlich den Pyrosulfaten vom Typus:



$$RO—SO_2—O—SO_2—OR.$$

Der einzige Vertreter der ersten Klasse ist das normale Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$. Allerdings werden auch viele andere Sulfate, wie das von Aluminium, Zink, Kupfer u. s. w. durch Hitze zersetzt; aber in allen Fällen mit Ausnahme des Eisens findet die Zersetzung erst bei einer Temperatur statt, bei der das SO_3 selbst sich schon ganz oder doch größtenteils in SO_2 und O spaltet. Dagegen wird Ferrisulfat schon bei dunkler Rotglut zersetzt, so daß das abgegebene SO_3 noch nicht zerfällt, nach der Reaktion:



$$Fe_2(SO_4) = Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

Freilich kann man diese Reaktion nie ganz vollständig durchführen, da es un-

möglich ist, den ganzen Inhalt des Zersetzungsapparates genau auf die geringste erforderliche Temperatur zu bringen; ein erheblicher Teil der Masse wird zu hoch erhitzt und überdies wird viel von dem ursprünglich frei gewordenen Schwefeltrioxyd in Berührung mit den heißeren Teilen der Mischung oder den Wänden des Apparates überhitzt, so daß ein Teil der SO_3 sich stets in SO_2 und O spaltet und so verloren geht (wenn man nicht die Wiedervereinigung dieser beiden Gase auf anderem Wege hervorruft, vergl. unten).

Diese beiden Umstände, weniger als die Schwierigkeit, Ferrisulfat billig genug darzustellen, haben gegen die anscheinend so leichte Nachahmung des böhmischen Verfahrens gewirkt, welche darin besteht, daß man Eisenoxyd mit gewöhnlicher starker Schwefelsäure behandelt, die Mischung erhitzt, bis alles Wasser verjagt ist und trockenes Ferrisulfat entstanden ist, und die Erhitzung bei höherer Temperatur fortsetzt, wobei das sich dann entwickelnde Schwefelsäureanhydrid kondensiert wird, während der Rückstand von Eisenoxyd immer wieder von neuem benutzt wird (vergl. auch Cl. Winkler, S. 893). Dieses Verfahren ist nicht als vorteilhaft erfunden worden, und auch für die von Schuberth angegebene Abänderung desselben stehen praktische Erfahrungen aus. Dieses Verfahren (D. R.-P. Nr. 52000 vom 23. April 1889), welches schon den Kontaktprozeß einführt, war ursprünglich für den böhmischen Prozeß bestimmt, aber auch für anderweitig hergestellte Sulfate. Nach Schuberth ist die Bildung von Schwefeldioxyd die Hauptursache des Verlustes, welcher im besten Falle immer noch 30 Proz. des Gesamtanhydrids beträgt und bei Anwendung großer Retorten oder Öfen sogar sämtliches vorhandene SO_3 zerstören kann. Dies kommt von der längeren Berührung von freiem SO_3 mit den glühenden Retortenwänden, und gerade dieser Umstand hat bisher das böhmische Verfahren auf die Verwendung kleiner Gefäße beschränkt, was großen Aufwand an Brennstoff und Tonretorten mit sich bringt, wie auch die Notwendigkeit der Verwendung vieler gelernter Arbeiter, und noch andere Nachteile, z. B. das Entweichen von Säuredämpfen in die Atmosphäre, nach sich zieht. Alles dies vermeidet man, wenn man die Zersetzung der Sulfate im luftverdünnten Raume vor sich gehen läßt, wobei die Dämpfe immer abgesaugt werden. Man kann dies sowohl mit aus dem böhmischen Schiefer enthaltenen Vitriolstein, als auch mit künstlich erhaltenen Eisensulfaten ausführen. Die Operation wird in einer horizontalen, flachen Tonretorte mit einem eisernen Mundstück, ähnlich demjenigen der Gasretorten, ausgeführt. Dieses Mundstück erhält eine Öffnung zum Beschicken und Entleeren und eine in einer Stoffbüchse gleitende Rührkrücke; wenn diese nicht im Gebrauch ist, wird sie nach der Vorderseite hin zurückgezogen, um aus dem erhitzten Teile der Retorte herauszukommen. Über dem Ofen befindet sich ein gußeisernes Rohr, welches eine passende Filtriersubstanz für die Gase enthält, wie Glas- oder Tonscherben, Asbest, Glaswolle u. dergl. Dieses Gasfilter steht einerseits mit der Rotorte, und andererseits mit einer gußeisernen Luftpumpe in Verbindung. Die von dieser Pumpe aus der Retorte und durch das Filter hindurch abgesaugten Dämpfe werden durch einen stehenden gußeisernen Cylinder gedrückt, welcher mit Tonfutter versehen ist und eine Anzahl von durchlöcherten Schalen enthält, auf denen 10 proz.

Platinasbest ausgebreitet ist. Dieser Apparat wird durch die Abhitze des Retortenofens erhitzt und dient zur Regenerierung des Schwefelsäureanhydrids aus den kleinen Mengen von SO_2 und O, welche sich in der Retorte bilden. Von hier streichen die Dämpfe in gußeiserne Kondensationsapparate, wo sie von starker Schwefelsäure aufgenommen werden, wobei die Kondensation durch Druck unterstützt wird. Während der Operation wird das Sulfat in der Retorte mehrmals umgekrählt; aber während dies geschieht, wird die Luftpumpe stehen gelassen, damit kein Staub abgesaugt wird. Die Luftverdünnung verursacht eine rasche Zersetzung des Ferrisulfats mit nur geringer Bildung von SO_2; der Apparat ist sehr leistungsfähig, und der Brennstoffverbrauch geringer als früher. Der Rückstand wird nicht überhitzt, wie dies bei den unteren Reihen der Galeerenöfen stattfindet, und eignet sich daher besser zur Verwendung als Malerfarbe; aus demselben Grunde kann man ihn auch zur Darstellung von neuem Ferrisulfat gebrauchen. — Wenn man Natriumsulfat verwenden will, so gibt man der Retorte einen vertieften, mit Platina ausgefütterten Boden. Dieser wird ein für allemal mit Natriumsulfat beschickt; indem man Schwefelsäure von 60° B. hinzugibt, wird Bisulfat gebildet, welches man (gerade wie man es im Falle des Ferrisulfats tut) zuerst erhitzt, ohne die Verbindung mit den Kondensationsapparaten herzustellen, bis alles Wasser ausgetrieben ist und Dämpfe von SO_3 und SO_2 auftreten, worauf man die Verbindung herstellt und die Erhitzung fortsetzt. Den Rückstand in der Retorte behandelt man wieder mit gewöhnlicher Schwefelsäure und benutzt ihn somit immer wieder von neuem. (Man vergleiche auch Neales Patent weiter unten.)

Schuberths Verfahren scheint nicht ausgeführt worden zu sein. Es ist jedoch möglich, daß das folgende Verfahren lohnend ist, da unter den besonderen Umständen des Falles die Säure nichts kostet (oder sogar weniger als nichts, insofern man sonst die Mühe ihrer Beseitigung hat) und unter den betreffenden örtlichen Umständen auch die Kosten des Brennstoffes äußerst gering sind. Ragosine und Dworkowitsch (Deutsch. Pat. Nr. 43453) verwenden nämlich die teerige Abfallsäure (Säureteer), welche bei der Reinigung von rohem Petroleum in sehr großen Mengen entsteht, und welche bis zu 90 Proz. freie Säure enthält. Sie mischen diese mit Eisenoxyd, wobei eine starke Reaktion eintritt, ein Teil des Wassers entweicht und sogar eine Abkühlung zuweilen notwendig wird, da die Zersetzung des Sulfats schon bei 150° beginnt. Die entstehende feste Masse wird gemahlen, getrocknet und auf 300 bis 500° erhitzt. Fig. 460 (a. f. S.) zeigt den dafür angewendeten Ofen. In die sehr niedrige Muffel *A* wird durch die Düse *b* trockene Luft eingepreßt und die schweren Anhydriddämpfe werden durch *c* abgezogen. Die abziehenden Feuergase dienen zur Trocknung der Masse in der Pfanne *B*.

Einige haben vorgeschlagen, Eisenvitriol anzuwenden, der bei der Röstung basisches Ferrisulfat $Fe_2O(SO_4)_2$, gibt; aber dies verspricht von vornherein noch weniger Erfolg, als wenn man mit Fe_2O_3 und H_2SO_4 anfängt, und die von Schemfil gemachten Berechnungen (Franz. Pat. vom 2. Dezember 1869; Monit. Scient. 1870, p. 492) sind ganz wertlos.

Magnesiumsulfat in Form von Kieserit oder calciniertem Bittersalz

wurde von Sonstadt vorgeschlagen (Engl. Pat. vom 3. März 1875). Man sollte damit genau wie bei Ferrisulfat verfahren. Dies geht aber nicht an, da Magnesiumsulfat beim Glühen meist SO_2 und O, und nur sehr wenig SO_3 gibt (Wagners Jahresber. 1876, S. 327).

Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$, ist verhältnismäßig leicht zu erzeugen, indem man das leicht darstellbare Bisulfat, $NaHSO_4$, so lange erhitzt, bis das chemisch gebundene Wasser ausgetrieben ist: $2\,NaHSO_4 = H_2O + Na_2S_2O_7$. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich das Pyrosulfat und gibt Schwefelsäureanhydrid ab:

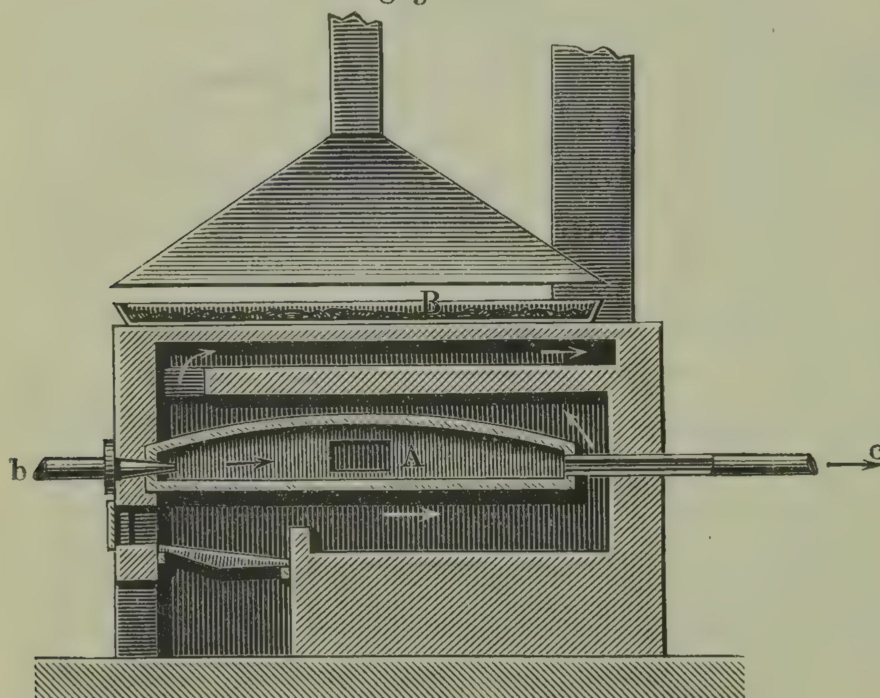


$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3,$$

während normales Natriumsulfat zurückbleibt und immer wieder von neuem verwendet werden kann. Hierauf sind verschiedene Vorschläge gegründet worden.

Prelier hat vorgeschlagen (Engl. Pat. vom 29. Juni 1847; Knapp, Chem. Technologie **1**, 2, 367), rauchende Schwefelsäure auf folgende Weise zu bereiten, welche in Frankreich im Großen befolgt worden sein soll [kaum nachhaltig!]. 100 Tle. Natriumsulfat (calciniertes Glaubersalz) werden mit 2 Tln. Kaliumsulfat und 2 Tln. Gips in Retorten aus Sandstein (?) gebracht und mit der erforderlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure übergossen, um Bisulfate zu bilden, welche dann später in Pyrosulfate, $Na_2S_2O_7$, übergehen.

Fig. 460.



Dann heizt man an, worauf anfangs säuerliches Wasser, dann Schwefelsäure von 40°, von 50°, von 66° und endlich rauchende Schwefelsäure kommt. Das letztere erkennt man daraus, daß die in Wasser fallenden Tropfen des Destillates ein zischendes Geräusch verursachen; man legt alsdann eine mit englischer Schwefelsäure beschickte Vorlage vor. Diese Säure kann Natriumsulfat enthalten. Der Retortenrückstand wird natürlich immer wieder zu gleichem Zwecke benutzt.

Wallace erhielt am 30. Mai 1876 ein englisches Patent auf das Erhitzen von Natriumbisulfat in tönernen Retorten; das entstehende Anhydrid (resp. rauchende Vitriolöl) wird in Krügen aus gleichem Materiale aufgefangen, deren zur Aufnahme des Leitungsrohres durchbohrter Deckel durch eine einfache Platte ersetzt werden kann; man kann auf diese Weise die Säure im Auffangegefäße selbst transportieren und vermeidet die Verbreitung der Säuredämpfe beim Umgießen. Die zuerst übergehenden Dämpfe, aus wässeriger Schwefel-

säure bestehend, fängt man besonders auf. Das Natriumsulfat bleibt in der Retorte und wird durch Eintragen von Schwefelsäure immer wieder in Bisulfat verwandelt, so daß man kontinuierlich arbeiten kann.

Wie mir Dr. *Adolf Clemm* mitgeteilt hat, hat er in der Fabrik *G. C. Zimmer* in Mannheim die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure nach dem Bisulfatverfahren im Jahre 1877 im großen Maßstabe begonnen und schon am 20. Mai 1877 80 Krüge Oleum von 40 Proz. SO_3 an eine Alizarinfabrik geliefert. Diese Fabrikation war damals sehr rentabel und wurde fortgesetzt, bis die Aufnahme des Kontaktverfahrens von seiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik und anderen die Konkurrenz des Bisulfatverfahrens unmöglich machte.

Der Vorschlag, *rauchende Schwefelsäure durch Austreiben aus Natriumsulfat mit Borsäure* zu erhalten (Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., **6**, 156), scheint nie ausgeführt worden zu sein.

Leichter als aus Natriumpyrosulfat soll man rauchende Schwefelsäure aus *Magnesiumsulfat und Natriumsulfat zusammen* erhalten, nach *Wolters* (Deutsch. Pat. Nr. 3110, vom 5. März 1878). $MgSO_4$ wirkt auf $Na_2S_2O_7$ noch erheblich unter Rotglut, wobei sich ein Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ bildet und SO_3 frei wird. Statt des Na kann K, statt des Mg können andere Metalle, welche Vitriole mit 7 Äqu. bilden, eintreten. Man stellt das Pyrosulfat wie gewöhnlich aus Sulfat und Schwefelsäure, das wasserfreie $MgSO_4$ durch Erhitzen von Bittersalz dar, und bringt das $MgSO_4$ in das eben geschmolzene $Na_2S_2O_7$ ein. Beim stärkeren Erhitzen wird dann SO_3 frei. Das zurückbleibende Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ wird mit Wasser behandelt und die beiden Salze werden nach bekanntem Verfahren getrennt, um wieder zur Darstellung des Anhydrids zu dienen. Der Wert des Verfahrens für die Praxis soll darin liegen, daß die Entbindung des Anhydrids bei so niedriger Temperatur stattfindet, daß dazu Apparate aus allen überhaupt in Betracht kommenden Materialien angewendet werden können, ohne daß erhebliche Abnutzung stattfinde, und außerdem in der Ausbeute, welche bei guter Ausführung bis zur theoretischen gesteigert werden könne.

Nach Versuchen, welche wiederholt in des Verfassers Laboratorium angestellt wurden, erfolgt allerdings bei Zusatz von Magnesiumsulfat die Entwickelung des Anhydrids bei viel niedrigerer Temperatur, und ist die Ausbeute viel größer als bei Anwendung von Natriumbisulfat für sich allein. Ein Zusatzpatent von *Wolters* (Nr. 6091, vom 13. Oktober 1878) enthält eine Vereinfachung (welche der Verfasser bei seinen Versuchen schon als ganz selbstverständlich angewendet hatte); nämlich statt die nach der Destillation bleibende Doppelverbindung durch Kristallisation in ihre Bestandteile zu zerlegen, wird das Salz gepulvert und ohne weiteres mit Schwefelsäure versetzt. Beim Erhitzen geht zunächst Wasser fort und dann kommt das Anhydrid. Hierbei muß 1 Äqu. Säure auf 2 Äqu. Salz angewendet werden, da sonst die Hälfte der Säure wasserhaltig übergeht. Das nach der Destillation zurückbleibende Salz ist ein Doppelsalz von der Formel



$$Na—SO_4—Mg—SO_4—Na.$$

In großem Maßstabe scheint das Magnesiumsulfatverfahren von Wolters keinen Erfolg gehabt zu haben, wohl aber ein weiteres Patent desselben Erfinders vom Jahre 1881 (Deutsch. Pat. Nr. 12 295). Hiernach stellt man Natriumpyrosulfat in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen von Bisulfat, $NaHSO_4$, bis zur Austreibung des Wassers dar. Setzt man nun zu dem Pyrosulfat eine große Menge Schwefelsäuremonohydrat, so entsteht eine Zersetzung nach der Formel:

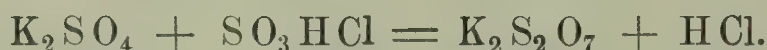


$$Na_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + SO_3.$$

Das SO_3 wird abdestilliert und das Bisulfat zum Wiederbeginn des Prozesses benutzt. Dieses Verfahren wurde in einigen Fabriken wirklich ausgeübt. Herr Dr. Ad. Arndt teilt mir mit, daß es in der Chemischen Fabrik Einergraben von 1884 bis 1889 im Betrieb war, bis die Ausbreitung der Kontaktverfahren es unrentabel machte.

Ein weiteres Patent von Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 15 639) zeigt, daß beim Erhitzen eines Gemisches von pyroschwefelsaurem Alkali mit konzentrierter Schwefelsäure in gußeisernen Gefäßen sich eine Kruste von Schwefeleisen bildet, welche fest anhängt und der Säure während der Destillation Widerstand leistet, so lange als Natriumbisulfat in der Retorte vorhanden ist.

H. Schulze (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2705) hat eine ausführliche Arbeit über die Pyrosulfate veröffentlicht, von welcher hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden kann. Trockenes Kaliumsulfat oder Natriumsulfat absorbieren SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung; aber zur Bildung eines vollständigen Kaliumpyrosulfats muß höhere Temperatur angewendet werden, nämlich Tränken mit SO_3 und Abdestillieren des Überschusses bei 100 bis 120°. Das in ähnlicher Weise behandelte Natriumsalz enthält nur 85 Proz. $Na_2S_2O_7$. Auch viele andere Basen geben pyroschwefelsaure Salze. Die Methode von Berzelius zur Darstellung solcher Salze, nämlich Erhitzung der Bisulfate, gab keine guten Resultate; ein besseres Ergebnis wird durch Erhitzen der Sulfate mit Chlorsulfonsäure erhalten, von welcher man einen später wieder abzudestillierenden Überschuß anwendet. Die Reaktion ist:



$$K_2SO_4 + SO_3HCl = K_2S_2O_7 + HCl.$$

(Leider kommt man bisher zu der Chlorsulfonsäure gerade durch SO_3, weshalb dieses Verfahren sich kaum zu technischer Verwertung eignen dürfte.)

Ein sehr gutes Verfahren zur Darstellung von pyroschwefelsaurem Natron ist dasjenige von Baum (Deutsch. Pat. Nr. 40 696). 240 kg Natriumbisulfat, oder aber 142 kg neutrales Sulfat und 98 kg Schwefelsäuremonohydrat, werden in eine gußeiserne Retorte gegeben, welche mit Rührwerk versehen und mit einer Luftpumpe verbunden ist. Die letztere wird in Betrieb gesetzt, um die Luft zu verdünnen, und die Retorte wird zuerst auf 260°, später unter fortwährendem Umrühren fünf bis acht Stunden lang auf 300 bis 320° erhitzt. Das meiste Wasser geht zwischen 260 und 280° fort, wenn die Luftverdünnung auf 500 bis 600 mm Quecksilbersäule gestiegen ist; die Erhitzung auf 320° erfolgt nur, um die Reaktion ganz sicher zu Ende zuführen.

Es ist zweckmäßig, zwischen die Retorte und Luftpumpe einen Kühler einzuschalten, der durch ein Glasrohr mit einer Vorlage verbunden ist. Wenn man kein Wasser mehr in diesem Glasrohr herablaufen sieht, so ist die Reaktion beendigt und die geschmolzene Masse wird ausgegossen, worauf sie zu Kuchen von reinem Pyrosulfat erstarrt (vergl. Schuberths Verfahren, S. 876).

O. von Grueber (Deutsch. Pat. Nr. 27 726) will SO_3 aus Kammerkrystallen (Nitrosylschwefelsäure) machen, indem er sie mit trockener Luft und Schwefeldioxyd bei höherer Temperatur behandelt und die frei werdenden Salpetergase wiedergewinnt.

Entwässerung der Schwefelsäure durch Metaphosphorsäure.

Nobel und Fehrenbach (Deutsch. Pat. vom 3. August 1884) lassen die Dämpfe von kochender konzentrierter Schwefelsäure über Stücke von Metaphosphorsäure bei einer Temperatur von 320° streichen. Die letztere hält das Wasser mit einem Teile der Schwefelsäure zurück, während Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid fortgehen und in der gewöhnlichen Weise kondensiert werden. Die Operation wird in einem Gefäße aus Glas oder Platin ausgeführt, welches in einem Sandbade steht, wobei die Schwefelsäuredämpfe durch ein beinahe auf den Boden des Gefäßes reichendes Rohr eingeführt werden. Die Dämpfe von SO_3 entweichen oben, das verflüssigte Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure läuft unten aus und wird durch Eindampfen und Erhitzen auf dunkle Rotglut in Metaphosphorsäure zurückverwandelt. [Bisher kennt man kein Material, in dem sich dieses Verfahren ausführen ließe. Glas oder Platin widerstehen der Wirkung von geschmolzener Phosphorsäure nicht auf längere Zeit.]

Die Verwertung des in Schwefelkies-Röstgasen enthaltenen Schwefelsäureanhydrids.

Bekanntlich enthalten gewöhnliche Kiesofenröstgase eine erhebliche Menge von Schwefelsäureanhydrid, welche zuweilen auf 10 Proz. der gesamten Säuren des Schwefels ansteigen kann (vergl. S. 348). Diese Tatsache ist von verschiedenen Erfindern benutzt worden. Majert und Messel (Engl. Pat. Nr. 1201, 1878) leiten das Röstgas durch konzentrierte Schwefelsäure, welche das SO_3 absorbiert und dadurch zu wirklichem Monohydrat, H_2SO_4, oder noch weiter gebracht werden kann; aber unzweifelhaft sättigt sich diese Säure auch mit SO_2, was sie für viele Zwecke unbrauchbar machen dürfte.

Anwendung von Elektrizität zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Léon (Franz. Pat. Nr. 206 088, 1890) will Schwefelsäureanhydrid durch Elektrolyse von Schwefelsäure von 66 oder $65^1/_2{}^0$ B. machen. Die

Stromstärke soll nicht 0,1 Ampère auf das Quadratzentimeter überschreiten, um Erwärmung zu verhüten. Dann wird nur SO_3, H und O erzeugt; das erstere wird kondensiert, die Gase entweichen. Die Elektroden bestehen aus Platin oder Kohle und werden durch Asbest oder Glaswolle in einer Entfernung von 2 bis 3 mm voneinander gehalten. Hierdurch verringert sich der elektrische Widerstand auf 2 bis 3 Ohm auf das Quadratzentimeter, und man kann sich so dem theoretischen Ausbringen von 1 kg H_2SO_4 = 1 kg 45 proz. Oleum auf $^1/_2$ Pferdekraftstunde annähern. Zuweilen entsteht ein Absatz von Schwefel auf der Kathode, was man durch Umkehren der Stromrichtung beseitigen kann.

Nach dem deutschen Patent desselben Erfinders (Nr. 57 118) arbeitet er mit einem von außen gekühlten, mit einer Schieferplatte bedeckten Gußeisenbehälter. In der Mitte befindet sich die negative, hohle Platinelektrode, welche einen mit strömendem Wasser gekühlten Messingkasten umschließt. Sie ist umgeben von einer offenen, rinnenförmigen, positiven Elektrode, welche unten mit Durchgangsöffnungen versehen ist. Getragen wird die letztere durch von Glasröhren umgebene Kupferstäbe, welche in Platinhülsen ausgehen. Bei Strömen von sehr geringer Spannung (0,1 Amp. auf 1 qcm), wobei die nötige elektromotorische Kraft bis auf 2,5 Volt vermindert werden kann, verwendet man 3 cm hohe Elektroden von Rohkupfer, auf beiden Seiten mit durch Gold zusammengelöteten Platinblättchen bedeckt, spiralförmig zusammengewickelt und durch Glasstäbchen und Asbestschnüre in geeignetem Abstande voneinander erhalten. Man soll dann stündlich 1 kg wasserfreie Schwefelsäure mit einem Kraftaufwande von 0,9 Pferdestärken, oder 1 kg Säure von 68° B. mit einem Aufwande von 1,2 Pferdestärken erzielen.

Es ist mir nicht bekannt, ob dieses Verfahren im großen auch nur versuchsweise ausgeführt worden ist; jedenfalls steht es nirgends im Betrieb.

Die Darstellung von rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid und gewöhnlicher Schwefelsäure durch Kontaktverfahren.

Diese Verfahren, deren Erfolg nach vielen früheren vergeblichen Versuchen im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts endgiltig durchgeführt worden sind, haben sich während der letzten Jahre zu außerordentlich großer Bedeutung erhoben und liefern nunmehr nicht nur sämtliche rauchende Schwefelsäure, die im Handel vorkommt, sondern bestreben sich auch, den alten Bleikammerprozeß wenigstens für die Darstellung von hoch konzentrierten Säuren zu verdrängen, einige davon sogar für Säuren von der Konzentration der Kammersäure.

Bis zum Jahre 1899 wußte man sehr wenig von dem, was die verschiedenen Fabriken in dieser Hinsicht taten, indem darüber strenges Stillschweigen beobachtet wurde. Das Eis wurde zuerst gebrochen durch die Veröffentlichung der fast gleichzeitig von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, von den Farbwerken früher Meister, Lucius und Brüning in Höchst und von dem Vereine chemischer Fabriken in Mannheim entnommenen Patente. Aber

auch damals blieb noch das Meiste, was die Entstehung und den derzeitigen Stand dieser Fabrikation erklären konnte, im Dunkel. Nähere Mitteilungen darüber erfolgten zuerst durch einen von Dr. R. Knietsch vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen und in deren Berichten für 1901, 34, 4069 ff. veröffentlichten Vortrag. Selbstverständlich habe ich im folgenden diese außerordentlich wichtige Quelle nebst allen übrigen in der Literatur zugänglichen und vielen der Original-Patentschriften vollständig benutzt, und ich habe außerdem von den meisten der mit den neueren Kontaktverfahren arbeitenden Firmen oder Erfindern ausführliche und wertvolle, vieles bisher Unveröffentlichte enthaltende Mitteilungen erhalten, wie sich aus dem später folgenden ergeben wird.

Die erste Beobachtung dessen, was wir jetzt „katalytische" oder „Kontakt-" Reaktionen nennen, scheint von Sir Humphrey Davy 1817 gemacht worden zu sein. Er fand, daß erhitzter Platindraht bei Einführung in ein Gemisch von Sauerstoff oder Luft mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Äthylen oder Cyan sich von selbst bis zum lebhaften Glühen erhitzt und daß das Gasgemisch schnell oder langsam verbrennt. 1820 fand Edmund Davy, daß Platinschwarz, dargestellt durch Niederschlag einer Platinlösung mit Schwefelwasserstoff, Behandlung des Niederschlages mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und Kochen des Rückstandes mit Alkohol, wenn man es mit Weingeist befeuchtet, in der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. 1822 fand Döbereiner, daß der beim Erhitzen von Platinsalmiak bleibende Rückstand beim Befeuchten mit Alkohol dieselbe Erscheinung ergab, und 1823 fand er, daß fein verteiltes Platin einen darauf geleiteten Strom Wasserstoff bei Zutritt von Luft entzündet, worauf er im nächsten Jahre seine berühmte Zündmaschine gründete.

Obwohl zu jener Zeit die Ausdrücke: „Kontaktwirkung" oder „Katalyse" noch nicht gebraucht wurden, so ist es doch bemerkenswert, daß, bald nachdem Döbereiner dasjenige entdeckt hatte, was wir heute als Kontaktwirkung des Platins bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bezeichnen, Dulong, Thénard und Dumas fanden, daß eine Anzahl anderer, einfacher und zusammengesetzter Körper dieselbe Wirkung zeigen, und bald kam die Ansicht zur Geltung, daß diese Substanzen die betreffende Funktion ihrer Porosität verdanken, indem in den Poren Gase auf ein sehr kleines Volum verdichtet und die Molekel dadurch einander näher gebracht werden, so daß sie leichter aufeinander einwirken können.

Im Jahre 1835 faßte Berzelius (Jahresbericht XV, herausgegeben 1836, S. 237 ff.) die eben erwähnten Reaktionen in eine Gruppe mit einer Zahl von anderen, in der organischen Chemie beobachteten zusammen (Umwandlung von Stärke in Zucker durch verdünnte Säuren, Gärung des Zuckers durch Hefe, Darstellung von Äthyläther aus Alkohol durch starke Schwefelsäure), auch mit der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch viele Körper. In allen diesen Fällen wird die Reaktion durch einen gewissen Körper verursacht, der anscheinend dabei selbst keine Veränderung erleidet und keinen Teil an der neu entstandenen Verbindung nimmt. Berzelius bezog sich dabei insbesondere auf die berühmte Untersuchung von Mitscherlich über die Wir-

kung der Schwefelsäure bei der Bildung von Äther aus Alkohol; das Wort „Kontaktsubstanz“ und „Kontaktreaktion“ stammt in der Tat von Mitscherlich her. Aber Berzelius ging weiter und schrieb obiges, und alle analogen Reaktionen, die er als „Katalysen“ zusammenfaßte, einer neuen „katalytischen Kraft“ zu, die er nicht sehr klar definiert. Merkwürdigerweise erwähnt Berzelius an der oben angeführten Stelle nicht die Kontaktreaktion des Platins bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, obwohl die Tatsache als solche ihm nicht unbekannt sein konnte. Wir kommen später auf die Katalyse im allgemeinen zurück.

Einige Jahre ehe Berzelius jene Verallgemeinerung aussprach, war die grundlegende Entdeckung gemacht worden, welche das, was später die katalytische Wirkung des Platins genannt wurde, auf die Darstellung von Schwefeltrioxyd aus Dioxyd und Sauerstoff anwendete. Am 21. März 1831 erhielt der Essigfabrikant Peregrine Phillips junior aus Bristol unter der Nummer 6096 ein englisches Patent. Er beschreibt darin „gewisse Verbesserungen in der Fabrikation der Schwefelsäure, gewöhnlich Vitriolöl genannt, nämlich erstens, die Hervorbringung einer augenblicklichen Vereinigung von Schwefligsäuregas mit dem Sauerstoff der Atmosphäre, wodurch der Salpeter und die Kosten der Bleikammern erspart werden, indem man sie in passendem Verhältnis mittels einer Luftpumpe oder sonstwie durch eine glühende Röhre von Platin, Porzellan oder anderem dem heißen Schwefligsäuregas widerstehendem Material saugt, worin sich feiner Platindraht oder Platin in irgend welchem fein verteilten Zustande befindet. Die sich bildende Schwefelsäure wird in einem mit Blei ausgekleideten und mit Kieseln gefüllten Turme absorbiert, in dem Wasser herabrieselt“.

Unzweifelhaft finden sich hier die grundlegenden Züge des Kontaktverfahrens, wie es heute ausgeübt wird, und Peregrine Phillips muß ebenso gut der Erfinder dieses Verfahrens genannt werden, wie man Dyar und Hemming als Erfinder des Ammoniaksodaverfahrens anerkennt. Die Geschichte beider Erfindungen weist einige gemeinsame Züge auf. Sie wurden beide in England beinahe um dieselbe Zeit von sonst völlig unbekannten Personen gemacht und patentiert, Leuten, die augenscheinlich weder wissenschaftlich gebildete Chemiker noch praktische Spezialisten auf dem betreffenden Felde waren. Beide Erfindungen bleiben zunächst in dem Lande ihrer Entstehung fast unbeachtet; sie werden in anderen Ländern aufgenommen, zuerst von Männern der Wissenschaft, dann von Fabrikanten, aber erst nach vielen Mißerfolgen werden sie sowohl im Auslande (Deutschland), wie in England selbst zu vollem technischem Erfolge gebracht, nach einem langen Zeitraume, während dessen alle Versuche nach dieser Richtung für hoffnungslos angesehen worden waren.

Sehr bald nach der Veröffentlichung des Phillipsschen Patentes wiederholten zwei deutsche Gelehrte seine Versuche. Magnus bemerkte 1832 (Pogg. Ann. **24**, 610), daß ein Gemenge von 2 Vol. Schwefligsäuregas und 1 Vol. Sauerstoffgas, welches trocken unverändert bleibt, sich bei Gegenwart von Wasser allmählich verdichtet; bei Gegenwart von glühendem Platin aber sehr schnell. Leitet man das feuchte Gemenge von SO_2 und O oder atmo-

sphärischer Luft durch eine schwach glühende Röhre, welche Platinschwamm oder Platindraht enthält, so verdichtet sich fast sämtliches SO_2 zu Vitriolöl; lufttrockener Platinmohr verwandelt das Gemenge in rauchende Schwefelsäure. Magnus bemerkte sogar die Bildung von etwas Schwefelsäure beim Durchleiten des Gemenges durch eine dunkel glühende, Glasstücke haltende Röhre, und, in geringem Grade, durch eine leere Röhre. Auch die Bildung von wasserfreier Schwefelsäure (Anhydrid) wurde bei dieser Gelegenheit von Magnus, wie schon von Phillips, bemerkt. In demselben Hefte der Annalen sagt Döbereiner in einer Abhandlung über Darstellung von Sauerstoffäthern: „Es ist mir gelungen, ein Gemisch von 2 Vol. Schwefligsäure und 1 Vol. Sauerstoff mit Hilfe des hygroskopisch feuchten Platinmohrs zu rauchender Schwefelsäure zu verdichten." Obwohl er den Namen Phillips nicht erwähnt, so ist doch wohl anzunehmen, daß er, ebenso wie Magnus, die Erfindung von Phillips kannte und daß beide dessen Angaben nur nachprüfen wollten.

A. W. Hofmann erwähnt in seinem „Report by the Jury on the Exhibition of 1862", p. 9 ein Patent von Kuhlmann über die Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz für Umwandlung von SO_2 in SO_3, vom 22. Dezember 1838. Es gibt kein englisches Patent der Art; vermutlich handelt es sich um ein nicht veröffentlichtes französisches Patent.

1847 wurde es zuerst bekannt, daß ein belgischer Chemiker, Schneider, mittels eines „Kontaktverfahrens" die „Fabrikation von Schwefelsäure und ihre Konzentration auf 66° B. ohne Bleikammern und Platinkessel" betrieben habe. Mitteilungen darüber finden sich in Dingl. Polyt. Journ. **106**, 395; **107**, 159 und 362; **109**, 358, alle aus französischen Quellen (Comptes rendus, Moniteur universel, Bulletin de la Société d'encouragement). Die letzte Mitteilung enthält eine ziemlich eingehende Beschreibung und ausführliche Zeichnungen des Apparates. Schneider zeigte sein Verfahren zuerst einer Anzahl von Belgiern (darunter Chandelon), später einem von der französischen Akademie der Wissenschaften bestellten Ausschusse, bestehend aus Dumas, Pelouze und Payen. Dessen Bericht (verfaßt von Payen) bezeugt, daß der Erfinder das Verfahren ihnen durch ein Modell vorgeführt habe und daß in der Tat Schwefelsäure ohne Salpetersäure oder ein Nitrat gemacht worden sei, mit einem Ausbringen, welches sich demjenigen der gewöhnlichen Fabrikation annähere und viel größer als im kleinen ohne Anwendung von porösen Substanzen erhalten werde. Schneider verwendete als Kontaktsubstanz Bimstein, zubereitet nach einer selbst vor dem Prüfungsausschusse geheim gehaltenen Methode, die niemals veröffentlicht worden ist; wir wissen also nicht, ob sein Bimstein platinisiert war (obwohl dies das wahrscheinlichste ist) oder sonst wie zubereitet war. Sein Apparat, der übrigens gar nicht über das Stadium eines arbeitsfähigen Modells hinausgekommen zu sein scheint, erforderte zur Behandlung von 800 kg Schwefel in 24 Stunden den bedeutenden Raum von 500 cbm, und eine Kontaktfläche von 9500 qm.

Schneider behauptet schon 12 Jahre vorher, im März 1835, von Clément-Désormes einen Brief folgenden Inhalts erhalten zu haben: „Ich bin überzeugt, daß man in spätestens 10 Jahren im stande sein wird, die

Schwefelsäure aus ihren Bestandteilen im großen darzustellen, ohne Bleikammern, Salpetersäure oder salpetersaure Salze anzuwenden; lassen Sie daher Ihren Mut nicht sinken und richten Sie Ihre Bestrebungen auf dies wichtige Ziel!" Aber diese Prophezeiung (wenn sie wirklich je gemacht worden ist) war unrichtig, und ist jedenfalls nie von Schneider und im großen verwirklicht worden, von dessen um 1847 so viel Aufsehen machender Erfindung man nie wieder etwas gehört hat. Von rauchender Schwefelsäure geschieht übrigens in den Veröffentlichungen keine Erwähnung.

Platin in einer oder der anderen Form wird von vielen anderen Erfindern seit Phillips erwähnt. Schon 1846 führt J. T. Jullion (Engl. Pat. Nr. 11425) Platinschwamm oder „mit Platin überzogenen oder bedeckten Asbest" oder „andere katalytische oder Kontaktsubstanzen" an, die man auf 600 bis 900° F. (316 bis 482° C.) erhitzen soll, aber er verwendet den Platinasbest nur zur Umwandlung von Stickstoffoxyden in Untersalpetersäure, salpetrige Säure oder Salpetersäure durch Sauerstoff oder Luft, und zur Erzeugung von Chlor aus Chlorwasserstoffgas und Luft, während er Schwefelsäure aus Wasser, schwefliger Säure und Chlor, ohne Platin, machen will. Petrie (Engl. Pat. Nr. 590, 1852) erwähnt platinierten Asbest als Kontaktsubstanz bei der Schwefelsäuredarstellung. Bald darauf bezeichnet Thornthwaite (Engl. Pat. Nr. 188, von 1854; nicht über vorläufigen Schutz hinaus gediehen) ganz deutlich platinisierten Asbest als Mittel für Darstellung von Schwefelsäure. Er beschreibt diese in der Weise, daß man die Dämpfe von schwefliger Säure und die nötige Menge gewöhnlicher Luft, oder die Dämpfe aus einem brennenden Gemisch von Schwefel und salpetersaurem Kali über ein erhitztes katalytisches Agens leiten soll, „wodurch eine bedeutende Ersparnis an Salpeter bewirkt wird". Als solches katalytisches Agens führt er an: „platinisierten Asbest oder eine andere, der Veränderung durch Schwefelsäure nicht ausgesetzte platinisierte Substanz, oder die Sesquioxyde des Chroms, Eisens oder anderer Metalle".

1855 beschreibt Piria (Liebigs Jahresb. 1855, S. 308) die Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure aus SO_2 und Luft oder besser Sauerstoff durch platinisierten Bimstein. Er arbeitete augenscheinlich ausschließlich im kleinen, aber es ist interessant, daß sein besonderer Zweck nicht die Darstellung von gewöhnlicher Schwefelsäure, wie sie damals die meisten Erfinder im Sinne hatten, sondern diejenige von Schwefelsäureanhydrid war.

Wie wir oben gesehen haben, hatte schon Magnus SO_2 und O auf anderem Wege als durch Platin katalytisch vereinigt. 1848 beschreibt Laming (Engl. Pat. Nr. 12264) die Verwendung als „katalytischen porösen Körper" von Bimstein, den man mit konzentrierter Schwefelsäure kochen, mit ein wenig Ammoniak enthaltendem Wasser waschen, trocknen, bis etwa auf 600° F. (316° C.) mit etwa 1 Proz. Mangandioxyd erhitzen und bei Luftabschluß erkalten lassen soll. Das Schwefligsäuregas soll mit der gehörigen Menge atmosphärischer Luft und einer geringen Menge (etwa 1 : 1000) von Ammoniakgas (auf dies wird besonderer Wert gelegt!) gemischt und durch senkrechte, mit dem katalytischen Körper gefüllte Röhren bei 550 bis 600° F. (288 bis 316° C.) geleitet werden; die sich dort bildende Schwefelsäure wird aus den

Röhren durch Wasser ausgewaschen, wobei eine Esse den Gasstrom durch den ganzen Apparat führt.

Die nächste zu berücksichtigende Veröffentlichung rührt von Blondeau her (Compt. rend. 1849, **29**, 405). Ausgehend von einer Beobachtung von Boussingault über das Auftreten von Schwefelsäure in einigen amerikanischen Flüssen, in deren Nähe die Gase von brennendem Schwefelerze in Berührung mit tonigem Sand und Schiefer kamen, ließ Blondeau ein Gemisch von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf durch ein glühendes Porzellanrohr streichen, das mit (jedenfalls auch Eisenoxyd enthaltendem) tonigem Sand gefüllt war. Er erhielt dabei etwas Schwefelsäure, verfolgte aber die Sache nicht weiter.

Einige Jahre später erfuhr die Anwendung anderweitiger Kontaktsubstanzen, außer Platin, zur Verunreinigung von SO_2 und O eine sehr wichtige Erweiterung durch eine Arbeit von Wöhler und Mahla. Sie fanden 1852 (Ann. Chem. Pharm. **81**, 255), daß zum gelinden Glühen erhitztes Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd, besser noch zusammen gefälltes Chromoxyd und Kupferoxyd sofort die Bildung dicker Nebel verursachten. Platinschwamm und Blech wirkten nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber weit unter der Glühhitze; Kupferschwamm erst nach oberflächlicher Oxydation. Wöhlers Resultate regten zu verschiedenen Versuchen an, z. B. in den Hütten zu Oker, welche jedoch (nach Knocke, Wagners Jahresber. f. 1859, S. 144) resultatlos blieben, weil der zur Umsetzung erforderliche Zeitaufwand zu bedeutend war.

Da man hin und wieder angenommen hat, die Versuche in Oker seien schon fabrikatorischer Art gewesen und mit wirklichen Röstgasen angestellt worden, so habe ich mir darüber durch die Güte des Herrn Geheimrat Dr. Bräuning in Oker folgende, den Akten des Jahres 1854 entnommene Auskunft verschafft. „Die Eigenschaft einiger Metalloxyde, in erhöhter Temperatur die Verbindung von schwefliger Säure und Sauerstoff ohne Zugabe von Salpeter zu bewirken, hat Veranlassung gegeben, daß in dem Laboratorium des Professor Wöhler zu Göttingen auf diese Weise Schwefelsäure im kleinen dargestellt worden ist. Es ist dies auch hier [Oker] in größerem Maße versucht, indem in einer erhitzten eisernen Röhre über vorher scharf geglühtes Eisenoxyd schwefligsaure Dämpfe, mit atmosphärischer Luft verbunden, geleitet werden. Es erzeugte sich Säure von 5° B., die sich in einem Bleirohre, in welches ein schwacher Wasserstrahl geführt wurde, verdichtet hatte. Eine Säurebildung ist also dadurch nachgewiesen, aber der zu diesem Prozesse nötige Zeitaufwand ist zu groß, als daß von diesem Verfahren ein Vorteil zu hoffen wäre." Eingehenderes war in den Akten nicht zu finden, und auch keine Erinnerung darüber unter dem älteren Personal in Oker vorhanden, so daß es sich jedenfalls in Oker nur um einen einzigen Versuch im größeren Laboratoriummaßstab gehandelt hat.

Wöhler und Mahla geben auch schon eine richtige Erklärung der katalytischen Wirkung; sie fanden nämlich, daß Kupferoxyd und Eisenoxyd, ohne Sauerstoff erhitzt, von der schwefligen Säure zu Kupferoxydul und schwarzem Eisenoxydul reduziert werden, indem sich Schwefelsäure bildet. Sobald jedoch

die Reduktion vollendet ist, hört die Schwefelsäurebildung auf. Dagegen bleibt Chromoxyd, ohne Gegenwart von Sauerstoff mit schwefliger Säure erhitzt, vollständig unverändert, und es bildet sich keine Spur Schwefelsäure. Metallisches Kupfer in Schwammform, oder Quecksilber in ein Gemenge von 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff gebracht, üben bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung aufeinander aus. Erhitzt man aber, so bildet sich bei Anwendung von Kupfer zuerst Kupferoxyd und alsdann erst Schwefelsäure. Die beiden Forscher machten ferner darauf aufmerksam, daß zur Bildung von Schwefelsäure ein Wassergehalt der Gase nicht erforderlich ist.

Bald nach dieser Veröffentlichung kommen zwei englische Patente von Robb (Nr. 731 und 788, 1853), worin er die Darstellung von Schwefelsäure durch Überleiten von Schwefelkies-Röstgasen über Eisenoxyd, in Form von Kiesabbränden, beschreibt; die Abbrände befinden sich in einem Ofen oder Schacht („furnace or kiln“) bei dunkler Rotglut, die durch die Hitze der Röstgase selbst erzeugt wird, und Luft wird am Boden des Schachtes zugelassen. Im zweiten Patente kommt auch Manganoxyd und andere Substanzen vor, die man grob pulvern und mittels Ton oder Kohlenklein in Ziegeln formen und bis zum Hartwerden trocknen soll.

Wie wir oben gesehen haben (S. 886), kommt auch in Thornthwaites Patent von 1854 Eisen- und Chromoxyd vor.

Trueman (Engl. Pat. Nr. 982, 1854) macht Schwefelsäure aus Röstgasen von Kies, Schwefel u. dergl. entweder mit Hilfe von Platin (angewendet als Draht oder durch Imprägnieren von Bimstein oder anderen porösen Körpern mit Platinchlorid und Erhitzen), oder der Oxyde von Eisen, Kupfer, Chrom und Mangan, die in kleine Stücke zerbrochen und bei Rotglut erhalten werden.

Schmersahl und Bouck (Engl. Pat. Nr. 183, 1855) verwenden für denselben Zweck glühende Röhren, gefüllt mit Asbest oder einem Gemisch von Kupferoxyd und Chromoxyd, Platin als Draht oder Folie, präpariertem Bimstein, Koks, tierischer oder Holzkohle und anderen porösen Substanzen, welche eine große Oberfläche darbieten. Die schwefligsauren Gase werden zuerst durch Wasser geleitet, ehe sie mit Luft verbunden werden.

Als Katalysator für die Bildung von SO_3 aus $SO_2 + O$ wird auch Kieselsäure in Form von Quarz u. dergl. angeführt. Doch passen die dafür angeblich genommenen englischen Patente nicht auf diesen Fall. Dasjenige von Petrie (Engl. Pat. Nr. 2095, 1856 [1]) betrifft die Anwendung von mit Kieseln gefüllten Türmen, durch die das Gemenge von SO_2 und Luft, heiß wie es aus den Öfen kommt, hindurchstreichen soll. Aber diese Türme, deren Konstruktion ganz ausführlich beschrieben wird, sollten mit Wasser oder Salpetersäure u. dergl. berieselt werden, und dienten also selbstverständlich durchaus nicht als „Kontakt“-Apparate für katalytische Zwecke, sondern als gewöhnliche Rieseltürme.

---

[1]) Pierron (Chem. Ind. 1900, S. 383) sagt, daß Petrie im Jahre 1852 gefunden habe, daß Quarz bei 300° als Kontaktsubstanz wirksam sei. Damit kann nur das Patent Nr. 590, 1852 gemeint sein, das äußerst undeutlich in diesem Punkte gehalten ist.

Unserem Gegenstande näher kommend, aber doch kaum ganz angehörig ist ein Patent von W. Hunt, Engl. Pat. Nr. 1919, S. 1853. Dieser schaltet zwischen die Kiesöfen und die Bleikammern eine Kammer oder einen Kanal ein, den man mit Kieseln, Bimsstein oder anderem feuerfestem Material füllen kann, und der durch die Hitze der Röstgase oder auch eine äußere Feuerung fast rotglühend gemacht wird. Hierdurch „wird ein Teil des schwefligsauren Gases veranlaßt, Sauerstoff aus der Luft leichter aufzunehmen, als wenn die Gase verhältnismäßig kalt sind und wird in Schwefelsäure umgewandelt, die mit etwas schwefliger Säure in die Bleikammer oder den später zu beschreibenden Kondensationsturm fortgeführt und dort kondensiert wird". Dieser Kondensationsturm wird, wie sich weiterhin aus der Patentbeschreibung ergibt, mit Nitrose („nitro sulphuric acid") berieselt und soll also nur an Stelle einer Bleikammer funktionieren. Hunt spricht nirgends von etwas der Katalyse ähnlichem, sondern will nur die Verbindung von SO_2 und O durch Erhitzung beschleunigen. Damit soll ja nicht in Abrede gestellt werden, daß die Kieselsäure oder der Bimsstein in der Hitze wirklich eine schwache katalytische Wirkung haben können.

Das von Knietsch angeführte Patent von „Hundt" vom 16. Februar 1854 ist dasselbe, wie das eben erwähnte (das letzte Datum ist dasjenige der vollständigen Beschreibung).

Plattner („Die metallurgischen Röstprozesse", Freiberg 1856, S. 334 ff.) versuchte Hunts Vorschlag auf der Muldenerhütte bei Freiberg in der Art auszuführen, daß zur Erhaltung des als Umwandlungsagens dienenden Quarzes kein Brennmaterial gebraucht wird. Er brachte in dem Röstofen oder Stadel zwei senkrechte Schächte an, die mit Stücken von Quarz oder Kieselschiefer gefüllt waren, und ließ die Röstgase durch diese Schächte hindurchstreichen. Die von ihm angeführten Analysen der Gase waren durch Absaugen von Proben durch Kalilauge angestellt worden und mußten daher ganz unrichtige Zahlen ergeben, weil in der alkalischen Lösung das Sulfit durch den überschüssigen Sauerstoff schnell oxydiert wird; aber obwohl er auf Grund dieser Analysen annahm, daß eine große Menge SO_2 sich zu SO_3 oxydierte (in einem Falle 30 : 1!) und sagt, es sollten weitere Versuche angestellt werden, so hat man von diesen nie mehr etwas gehört und darf wohl annehmen, daß sich in Wirklichkeit die Bildung von SO_3 als viel zu unbedeutend für irgend eine praktische Verwertung herausgestellt hat.

Cl. Winkler erwähnt in seiner unten anzuführenden Abhandlung, daß Reich in einer Broschüre über die Versuche zur Beseitigung des Hüttenrauches in den Freiberger Hütten Versuche in ähnlicher Richtung wie die von Plattner beschreibt, aber daß die Wirkung viel zu langsam für praktische Verwertung gewesen sei. Da Reich vermutlich dieselbe unrichtige Analysenmethode wie früher Plattner anwendete, so dürfen wir sagen, daß wirklich gar nichts Sicheres über die Kontaktwirkung von Kieselsäure bekannt ist, ausgenommen, daß sie jedenfalls für den vorliegenden Zweck durchaus unzureichend ist.

Henry Deacon, der Erfinder des bekannten, seinen Namen tragenden Chlordarstellungs-Verfahrens, das auf die katalytische Wirkung von Kupfer-

salzen begründet ist, versuchte diese Wirkung auch zur Darstellung von wasserfreier oder gewöhnlicher Schwefelsäure zu verwenden (Engl. Pat. Nr. 753 und 1682, beide von 1871). Augenscheinlich waren seine Versuche nicht von Erfolg gekrönt, obwohl seine eigene Energie, gepaart mit der äußerst wertvollen Mitarbeit von Ferdinand Hurter, gewiß über irgend welche zufällige Schwierigkeiten triumphiert haben würde. Aber er machte zwei sehr interessante und bis heutigentags sehr wichtige Beobachtungen, nämlich daß man eine allzu plötzliche Abkühlung der Gase nach dem Austritt aus dem Kontaktapparate vermeiden solle, und daß die Reaktion günstiger von statten geht, wenn man einen Überschuß von Luft oder Sauerstoff anwendet. Allerdings ist die von ihm in Bezug auf die für den Kontaktprozeß günstigste Temperatur gegebene Anweisung zu unbestimmt, um damit viel anzufangen, nämlich: „zwischen dem Punkte, wo Kupfersulfat anfängt, sich in einem Luftstrome zu zersetzen, und etwa dem Punkte, wo Zinn schmilzt“. Ein anderes Patent von ihm (Nr. 1908, von 1871) beschreibt, wie man Kiesofengas gemischt mit heißer Luft, durch ein erhitztes Gefäß leiten soll, das mit Kupfervitriol getränkte Stücke von gebranntem Ton enthält; die gebildeten, SO_3 haltigen Gase sollen mit mehr Luft oder Sauerstoff gemischt werden und sollen auf NaCl oder KCl wirken, um die Sulfate der Alkalien und freies Chlor zu erzeugen.

Bis zu der Epoche, die wir in unserem geschichtlichen Überblicke jetzt erreicht haben, hatten fast alle Versuche zur Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch Kontaktverfahren auf die Beseitigung des gewöhnlichen Bleikammerprozesses hingezielt, insbesondere um die bedeutenden Anlagekosten und auch die Kosten des Salpeters zu ersparen, die damals ja ungleich mehr als heute betrugen, teils weil man keine oder doch ganz ungenügende Wiedergewinnungsapparate für die Stickstoffsäuren hatte, teils weil der Preis des Salpeters damals viel höher war. Allerdings reden, wie wir gesehen haben, verschiedene Erfinder auch von rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure, aber nur Piria, der augenscheinlich nur an Laboratoriumsarbeit dachte, stellt dies in den Vordergrund. Alle Anderen dachten wesentlich nur an gewöhnliche Schwefelsäure, aus dem einfachen Grunde, weil damals gar kein Markt für Verkauf von großen Mengen rauchender Schwefelsäure war und der verhältnismäßig geringe Bedarf durch die böhmischen Werke leicht gedeckt werden konnte, und zwar zu so billigem Preise, daß eine Konkurrenz damit den damals noch in den Kinderschuhen stehenden Kontaktprozessen kaum möglich gewesen wäre.

Gerade aus diesem Grunde bemühten sich die Erfinder nicht besonders bei ihren Versuchen, die Feuchtigkeit auszuschließen, ja sie führten manchmal sogar absichtlich Wasser oder Dampf zu; gerade dieser Umstand aber bewirkte, daß die Katalyse nur langsam und unvollständig vor sich ging, da Feuchtigkeit (wenigstens über einen gewissen, äußerst geringen Grad davon) für die meisten der in Rede stehenden Reaktionen ein „Gift“ zu sein scheint. Auch hatte man damals, und noch lange nachher, keinen genügenden Begriff davon, wie wichtig die vollständige Entfernung des Flugstaubes und anderer Verunreinigungen für diese Verfahren, namentlich bei Anwendung von Platin, ist. Die ersten öffentlichen Mitteilungen hierüber erfolgten erst 1898 durch

die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Endlich war auch die Entwickelung der Konstruktionskunst für chemische Zwecke damals nicht genügend fortgeschritten, um es dem Fabrikanten zu gestatten, die im Laboratorium gewonnenen Ergebnisse so leicht wie heute ins Große zu übertragen. Wir brauchen uns wahrlich nicht über die Länge der Zeit zu verwundern, die seit der Erfindung von Phillips bis zur wirklichen Einführung der Kontaktverfahren in die Praxis verflossen ist, wenn wir daran denken, daß die praktische Durcharbeitung des Ammoniaksoda-Verfahrens nicht viel weniger Zeit erfordert hat.

Der erste der oben erwähnten Gründe für die langsame Ausbreitung der Kontaktverfahren, das Fehlen von Absatz für große Mengen von rauchender Schwefelsäure, fiel dahin, als die Fabrikation des (im Dezember 1868 von Graebe und Liebermann entdeckten) synthetischen Alizarins um 1872 eine technische Wirklichkeit wurde. Diesem schlossen sich bald andere künstliche Farbstoffe an, welche ebenfalls als Zwischenstadien die Darstellung von Sulfonsäuren erheischten, die nur vermittelst rauchender Schwefelsäure möglich war. Die Nachfrage nach diesem Artikel stieg so sehr, daß die auf Verarbeitung von Vitriolschiefer begründeten böhmischen Werke, die alle in der Firma J. D. Starck konzentriert waren, ihr bald kaum genügen konnten, und das selbstverständliche Steigen des Preises machte die Lage für die Teerfarbenfabrikanten noch schwieriger. Sicherlich richtete damals so mancher Chemiker sein Augenmerk auf die Darstellung von rauchender Schwefelsäure an anderen Orten und nach anderen Methoden, entweder in der Richtung einer Durchführung des böhmischen Verfahrens mit einem anderen und günstigeren Ausgangsmateriale als dem Pilsener Schiefer, oder in der Richtung der Entwickelung irgend eines der seit Phillips Zeit bekannten Kontaktverfahren.

Wir haben uns schon S. 875 ff. mit den nach der ersten Richtung angestellten, sämtlich auf die Länge erfolglosen Verfahren beschäftigt, und wenden uns nun zu der zweiten Klasse von Verfahren. Es muß hier gesagt werden, daß in der Tat hierzu der Grund schon sehr früh gelegt worden ist. Seit der Zeit von Phillips und Wöhler ist keine neue Kontaktsubstanz entdeckt worden, die heutzutage wirklich praktisch angewendet würde oder so große Vorzüge darzubieten schien, daß sie bestimmt wäre, Platin und Eisenoxyd (in dieser oder jener Modifikation) zu verdrängen. Nach den Angaben der eben genannten konnte man wirklich schon Schwefelsäureanhydrid machen; alle weiteren Erfindungen beziehen sich nur auf Verbesserungen in einzelnen Punkten, die freilich von außerordentlich großer Wichtigkeit für die Praxis waren, wie z. B. die von Knietsch gewonnene Erkenntnis, daß Arsen ein Kontaktgift für das Platin ist, und überhaupt die Gase absolut frei von allen schädlichen Substanzen sein müssen, sowie diejenige, daß die Reaktionswärme schädlich ist und abgeführt werden muß.

Merkwürdigerweise hat sich gerade der nun zu erwähnende Vorschlag, der an jenem Wendepunkte (1875) das größte Aufsehen erregte, der den Mißerfolg der früheren Erfinder zu erklären und eine Epoche erfolgreicherer Arbeiten einzuleiten schien, und der tatsächlich zur ersten Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid auf diesem Wege führte, nämlich der Ausschluß eines Überschusses

sowohl von Sauerstoff wie von indifferenten Gasen, als ein Schritt nach falscher Richtung erwiesen, der aber indirekt doch sehr großen Nutzen gestiftet hat, indem er den Beteiligten frischen Mut zur Verfolgung ihrer Aufgabe einflößte, und jedenfalls dahin führte, daß von nun an rauchende Schwefelsäure, auf synthetischem Wege bereitet, wirklich in den Handel kam.

Man ist daher allseitig darüber einig, daß die Veröffentlichung des Aufsatzes von Clemens Winkler im Oktoberheft von Dinglers Journal 1875, **218**, 128 ff., eine neue Epoche in der Geschichte der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure, und darüber hinaus (obwohl damals niemand davon träumte) in der Fabrikation der eigentlichen Schwefelsäure überhaupt eröffnet hat. Es ist kaum nötig zu sagen, daß die Sache „in der Luft lag", und daß die Einführung der Kontaktverfahren in die Praxis von irgend welcher Seite nur eine Frage der Zeit war. Am besten erhellt dies daraus, daß fast zu der gleichen Zeit, wo Winkler sein Manuskript an Dingler einsandte, W. S. Squire seine Anmeldung auf ein englisches Patent einreichte (Nr. 3278, vom 18. September 1875), publiziert 6 Monate später. Diese (von Squire mit R. Messel gemachte) Erfindung verkörpert sonderbarerweise genau denselben (jetzt als irrig erkannten) Gedanken über die beste Zusammensetzung der Gase für das Kontaktverfahren und über die Herstellung des entsprechenden Gasgemisches durch Zersetzung von Schwefelsäure in starker Glühhitze.

Außer den Patentschriften ist über Squire und Messels Verfahren bisher nie etwas gedruckt worden. Zwar hielten sie darüber einen Vortrag in der Londoner chemischen Gesellschaft (am 20. April 1876), der aber in deren Verhandlungen gar nicht abgedruckt ist; ich habe indessen durch Herrn Dr. Messel das Manuskript davon erhalten. Es sei hieraus, da ja das Ganze jetzt nur historisches Interesse hat, nur folgendes mitgeteilt. Die Erfinder kamen auf den Gedanken von Versuchen über katalytische Darstellung von rauchender Schwefelsäure infolge von deren starkem Preisaufschlag, und versuchten zuerst die Wirkung von platinisiertem Bimsstein (hergestellt durch Tränken von Bimsstein mit Lösung von Platinchlorid, dann mit Ammoniumchlorid und Erhitzen) bei dunkler Rotglut auf ein Gemisch von Dämpfen von brennendem Schwefel, oder von aus Kupfer und Schwefelsäure erzeugtem Schwefeldioxyd mit gerade genügend Luft, um das Schwefeldioxyd zu oxydieren. Dichte Wolken von Schwefeltrioxyd zeigten sich sofort, aber konnten nicht gut verdichtet werden. Dies gelang jedoch, als man ein Gemisch von reinem SO_2 und O im richtigen Verhältnisse über Platinschwamm leitete. „Sämtliches oder fast alles Schwefeldioxyd" wurde oxydiert und in Abwesenheit aller fremden Gase erfolgte die Verdichtung zu flüssigem Schwefeltrioxyd „außerordentlich vollständig". Der nächste Schritt war die Herstellung eines Gemisches von SO_2 und O im großen, und die Erfinder dachten sofort (wie gleichzeitig Winkler) an Devilles damals berühmtes Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von Schwefelsäure auf sehr hohe Temperatur. Sie brachten starke Schwefelsäure in einer kleinen Platinblase zum Kochen, ließen die Dämpfe durch ein fast weißglühendes Platinrohr streichen, kühlten und trockneten die herauskommenden Dämpfe und Gase und ließen sie durch ein zweites, mit Platinbimsstein be-

schicktes, bei Dunkelrotglut gehaltenes Rohr treten. So erhielten sie fast 70 Tle. SO_3 aus 100 Tln. starker Schwefelsäure. Sie versuchten auch Wöhler und Mahlas Gemisch von Chromoxyd und Kupferoxyd, das sie mit Asbest in Pillenform brachten und glühten, blieben aber für die Ausführung im großen bei Platinschwamm stehen. Im April 1876, als der Vortrag gehalten wurde, war ihr für Herstellung mehrerer Tons bestimmter Apparat in der Fabrik zu Silvertown bei London schon fast fertig für den Betrieb. Schließlich erwähnen sie, daß der Verlust an Wirksamkeit des Katalysators von der Anhäufung von Verunreinigungen, vor allem Flugstaub, herstammt, die bei ihrem, dem Devilleschen nachgebildeten Verfahren der Herstellung des Gemisches von SO_2 und O aus starker Schwefelsäure nicht in Frage kommen konnte. (Daß nicht der Flaugstaub im allgemeinen, sondern das Arsen u. s. w. im besonderen als „Kontaktgifte" wirkt, ist erst 1898 durch die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik bekannt geworden.)

Die oben erwähnte Abhandlung Winklers beschäftigt sich zunächst mit den Unvollkommenheiten des böhmischen Verfahrens und den Versuchen, dieses dadurch allgemeiner zugänglich zu machen, daß man das rückständige Eisenoxyd durch Schwefelsäure in Ferrisulfat zurückverwandelte (vergl. S. 876 ff.) — Vorschläge, welche die wichtigeren Einwürfe gegen jenes Verfahren nicht aus dem Wege räumen. Er kommt dann zu den Versuchen über die Synthese von SO_3 aus SO_2 und O durch Kontaktsubstanzen, unter denen feinverteiltes Platin die wirksamste ist. Das Platin sollte auf eine möglichst große Oberfläche verteilt werden, wofür sich der Asbest am besten eignet. [Wie wir sehen, beansprucht Winkler gar nicht den Platinasbest zuerst vorgeschlagen zu haben; vergl. Jullions, Petries und Thornthwaites frühere Vorschläge, S. 886.] Bimsstein oder poröser Porzellanton seien weit weniger wirksam [vergl. unten Winklers spätere, dem entgegenstehende Erfahrungen]. Die Wirkung des erhitzten Platinasbestes ist jedoch eine sehr verschiedene je nach dem Verdünnungszustande der Gase. Aus einem Gemische von reinem SO_2 und reinem O wurden 73,3 Proz. des SO_2 in SO_3 übergeführt, aus einem Gemisch von reinem SO_2 und Luft nur 47,4 Proz. und aus einem Gase mit 4 Vol.-Proz. SO_2, erhalten durch Verbrennung von Schwefel in einem Luftstrome, nur 11,5 Proz. Hieraus schließt Winkler: „Es vermindert sich also die Wirkung des platinierten Asbestes, und vermutlich auch diejenige aller übrigen Kontaktsubstanzen, in dem Maße, in dem die Verdünnung der schwefligen Säure durch andere indifferente Gase zunimmt, als welche auch überschüssiger Sauerstoff oder schweflige Säure selbst über das stöchiometrische Verhältnis von SO_2 zu O hinaus wirken muß." Man solle also die beiden Gase in stöchiometrischem Verhältnisse anwenden, wo man dann eine fast quantitative Umsetzung erreichen könne. [Dies widerspricht dem damals freilich so gut wie unbekannten Massenwirkungsgesetze, und war auch schon früher von Deacon als irrig erkannt worden; vergl. S. 890. Wir werden sehen, daß Winkler selbst diesen auch von Squire und Messel begangenen Irrtum später erkannt hat, lange ehe öffentlicher Widerspruch dagegen erhoben war.]

Um nun ein derartig richtig zusammengesetztes Gemisch von reinem SO_2

und O zu bekommen, solle man, wie Winkler vorschlug, die bekannte Tatsache benutzen, daß gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure durch starke Erhitzung in SO_2, O und Wasserdampf zerfällt; der letzte läßt sich durch Abkühlung und Trocknen mit starker Schwefelsäure vollständig entfernen, worauf man das zurückbleibende trockene Gemisch von SO_2 und O über „zum gelinden Rotglühen" erhitzten Platinasbest leiten soll. Bei einem Laboratoriumsversuche wurde auf diesem Wege 93 Proz. der konzentrierten Schwefelsäure zersetzt und 78,4 Proz. der entstehenden Mischung von $SO_2 + O$ (oder 73,7 Proz. von der gesamten angewendeten Säure) in SO_3 übergeführt. Hierauf gründet Winkler nun Vorschläge zur Durchführung des Verfahrens im großen Maßstabe, die wir übergehen können, da das Verfahren der Zersetzung von konzentrierter Schwefelsäure, wenn auch technisch durchführbar, sich doch als unvorteilhaft gezeigt hat, was vermutlich gerade von Winkler selbst zuerst erkannt worden ist (s. u.). Eine Verringerung der Kontaktwirkung, wie man sie mit der Zeit befürchtet habe, könne nur durch Asche, Staub, Ruß und dergleichen eintreten; auch ließe sich das Platin, wenn es einmal nötig werden sollte, einfach und billig ausziehen und wieder auf neuen Asbest übertragen. Etwas später (Dingl. Journ. 1877, 223, 409) verteidigte Winkler seinen Vorschlag noch gegen den Einwurf von Debray, daß die Zerlegung von Schwefelsäure eine zu hohe Temperatur erfordere und die Gefäße dabei zu wenig haltbar seien, gleichviel ob sie aus Metall oder Ton bestehen. Er muß sich aber, wie wir aus seiner eigenen Darstellung weiter unten sehen werden, doch bald überzeugt haben, daß Debrays Einwurf nur zu sehr begründet war.

Die von Winkler beobachtete Ausbeute an SO_3 und SO_2 erschien damals, wo man nur an die Darstellung der verhältnismäßig enorm teuren rauchenden Schwefelsäure dachte, recht gut und geradezu anspornend zum Vorgehen auf diesem Wege. Heute würde freilich ein Ausbringen von etwa 75 Proz. nicht mehr lohnend selbst für rauchende Säure sein. Aber im Jahre 1875 lagen die Verhältnisse doch ganz anders!

Die Veröffentlichung von Winklers Abhandlung wirkte auf die technisch-chemische Welt wie der Stab des Zauberers auf eine gebannte Geisterwelt. Das Mißgeschick, das bis dahin immer auf der Synthese von Schwefeltrioxyd durch Katalyse geruht hatte, schien gebrochen zu sein; das alle früheren Fehlschläge erklärende, erlösende Wort schien gesprochen zu sein, nämlich daß man reines Schwefeldioxyd und reinen Sauerstoff in der stöchiometrischen Menge anwenden müsse, ohne Überschuß eines oder des anderen dieser Gase oder eines indifferenten Gases, und obwohl die zur Erreichung dieses Zweckes angewendete Methode der Spaltung von konzentrierter Schwefelsäure durch Hitze naturgemäß für die Fabrikation gewöhnlicher Schwefelsäure nicht in Frage kommen konnte, so konnte doch die Hoffnung entstehen, auf diesem Wege das Monopol der böhmischen Fabriken für rauchende Schwefelsäure zu brechen, was dann auch, wie wir sehen werden, wirklich eintrat.

In England allerdings schaffte das Patent von Squire ein Monopol für eine einzige Firma; aber in Deutschland war der Weg frei, da das deutsche Patentgesetz erst im darauf folgenden Jahre ins Leben trat und

Winkler auch keine Patente in den deutschen Einzelstaaten genommen hatte. Eine Menge von Chemikern warfen sich auf dieses vielversprechende Gebiet gerade in Deutschland, wo die aufblühende Teerfarbenindustrie das Bedürfnis dazu am meisten fühlbar machte. Es ist eine eigentümliche Wahrnehmung, daß gerade das Fehlen eines Patentschutzes für Winklers Verfahren, während es einerseits die Versuche anderer Chemiker anspornte, in anderer Hinsicht schädlich wirkte. Gerade weil kein Patent im Wege war, entstanden in Deutschland eine ganze Anzahl von Fabriken zur Ausführung von Winklers Verfahren und man bestrebte sich allgemein, die technischen Schwierigkeiten zu überwinden, welche bei der Zersetzung von Schwefelsäure in SO_2, O und H_2O durch die sehr hohe dafür erforderliche Temperatur und die enorme Zerstörung der Apparatur verursacht wurden. Viel Zeit, Arbeit und Geld wurde herausgeworfen, ehe man erkannte, daß dieser Teil des Verfahrens für praktische Zwecke zu schwierig und kostspielig sei, und daß es schlimmer als unnötig war, auf die Herstellung eines Gemisches von gerade 1 Vol. O_2 auf 2 Vol. SO_2 hinzuarbeiten. Wären die anderen Chemiker durch das Bestehen eines Patentes für Winklers Verfahren von 1875 gezwungen gewesen, ihre Anstrengungen auf einen anderen Weg zu richten, so würden diese viel früher mit Erfolg gekrönt worden sein. Wenn aber Ostwald (Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, 8, 154) sagt, jeder mit Guldberg u. Waages Massenwirkungsgesetz vertraute Chemiker hätte aus der Reaktionsgleichung schon vor einem Vierteljahrhundert den richtigen Weg ablesen können, während die Technik erst unzählige Versuche nach falschen Prinzipien gemacht habe, so muß man doch für Winkler und die ihm folgenden Techniker anführen, daß nicht nur 1875, sondern noch sehr viel später auch die wissenschaftlichen Chemiker jenes Gesetz bei ihren Überlegungen kaum je beachtet haben. Winklers Abhandlung erregte notorisch damals ganz ebenso viel Aufsehen in wissenschaftlichen, wie in technischen Kreisen. Vermutlich hat jeder Professor der Chemie seither in seinen Vorlesungen davon gesprochen und die meisten derselben werden den Winklerschen Versuch in Vorlesungen vorgeführt haben. Warum hat sich aber keiner dieser Professoren ein Vierteljahrhundert lang je gegen Winklers Darstellung als dem obigen Gesetze widersprechend geäußert, und die Techniker in so wünschenswerter Weise belehrt? Warum ist der erste öffentliche Widerspruch erst durch den Vortrag von Knietsch Ende 1901 geschehen? Wie kann man Winkler tadeln, daß er 1875 einen Fehler beging, den jeder der unzähligen Professoren der Chemie begangen hat, welche seine Arbeit ohne Widerspruch zitierten, wie sie es alle bis auf die neueste Zeit getan haben? Mit allem Rechte betont Brode (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 1086), daß die Giltigkeit der aus dem Massenwirkungsgesetze u. s. w. sich ergebenden Folgerungen für den Prozeß der Anhydriddarstellung erst von Knietsch an diesem Prozesse selbst erkannt worden ist und erst seit der Veröffentlichung des Vortrages von Knietsch allgemein anerkannt wird.

Ungerecht in jeder Hinsicht ist daher auch eine Bemerkung von Wegscheider in Österr. Chem. Zeit. 1902, S. 506, die Badische Anilin- und Sodafabrik hätte unter Berücksichtigung der physikalischen Chemie rascher zu

ihren Resultaten kommen können. Auch hier wird vergessen, daß die physikalische Chemie im heutigen Sinne noch in den Kinderschuhen steckte, als Knietsch seine mühevollen und langwierigen Versuche begann, die gerade erst viele der Grundlagen für jenen Teil der physikalischen Chemie gelegt haben. Alle diese Dinge heute, post festum, als selbstverständlich und rechnerisch ableitbar hinzustellen, ist einfach widersinnig, wenn es auf jene Zeit übertragen wird, wo, wie in so vielen anderen Fällen, die praktische Erfahrung der wissenschaftlichen Erkenntnis vorausgeeilt war. Mit der „rechnerischen Ableitung" technischer Prozesse würden von solchen Gelehrten, die nicht in enger Fühlung mit der Praxis stehen, wohl noch mehr Schnitzer gemacht werden, als dies (wie mehrfach in diesem Werke betont) auch solchen begegnet ist, die in dieser Beziehung günstiger gestellt waren. Noch heute findet man z. B. allgemein die Wirkung eines höheren Druckes als günstig für den Kontaktprozeß hingestellt, während Knietsch (vergl. seinen Vortrag S. 4084) schon vor vielen Jahren aus der Praxis das Gegenteil erkannt hatte.

Es ist übrigens bei der Beurteilung des von Winkler 1875 veröffentlichten Verfahrens nicht zu übersehen, daß seine Annahme, wonach indifferente Gase für die Kontaktwirkung schädlich sind, durchaus im Sinne der heute giltigen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes liegt. Sein einziger Irrtum war der, daß er auch den überschüssigen Sauerstoff als zur Reaktion nicht notwendig und deshalb als indifferent ansah. Das war gewiß ein verzeihlicher Irrtum, wie schon daraus hervorgeht, daß ihm fast ein Vierteljahrhundert lang meines Wissens nicht widersprochen worden ist. Übrigens sei daran erinnert, daß nach Bodenstein (Ztschr. physik. Chem. **29**, 689) bei der Knallgaskatalyse überschüssiger Sauerstoff den Reaktionsverlauf nicht beschleunigt, sondern verlangsamt, was auch mit den Lehren des Massenwirkungsgesetzes nicht ohne weiteres zu vereinigen ist; jedenfalls zeigt es, daß man hier nicht hochmütig absprechen darf.

Um die Zeit seines Entstehens war entschieden trotz seiner Schattenseiten, d. h. der schwierigen und teuren Zersetzung der Schwefelsäure durch Hitze und der unvollständigen Umsetzung des Gemenges von $SO_2 + O$ in SO_3, das Winklersche Verfahren augenscheinlich noch sehr rentabel [1]).

Der Preis der rauchenden Schwefelsäure betrug 1877 und etwas später 2,50 Mk. pro Kilogramm wirkliches SO_3, also z. B. 100 Mk. pro 100 kg 40 proz. Oleum, wobei jedenfalls mehrere hundert Prozent verdient wurden.

---

[1]) Als „Winklersches Verfahren" sollte man nicht, wie das sehr häufig geschieht, das Platinkontaktverfahren überhaupt bezeichnen, das doch 44 Jahre vor Winkler von Phillips erfunden und veröffentlicht, und seitdem so vielfach von anderen versucht und bearbeitet worden ist. In der Öffentlichkeit kannte man bis 1900 von Winklers Arbeiten nur diejenige Gestalt des Kontaktverfahrens, die er 1875 vorgeschlagen hatte, wobei man also von konzentrierter Schwefelsäure ausgeht, die nach Deville und Debrays Verfahren durch Hitze in SO_2, O und H_2O gespalten wird. Die späteren Arbeiten Winklers sind vor 1900 überhaupt öffentlich gar nicht erwähnt worden; sie waren auch privatim nur im engsten Kreise bekannt und werden erst durch die in diesem Buche später folgenden authentischen Mitteilungen etwas näher bekannt gegeben.

Das erste 1877 im großen in den Handel kommende Oleum (außer dem in London gemachten) als anderer Quelle aus den böhmischen Fabriken wurde allerdings nicht durch ein Konktaktverfahren, sondern durch die Bisulfatmethode von Dr. Ad. Clemm erzeugt (vergl. S. 879) und ist die als die erste das Starcksche Monopol durchbrechende Fabrikation anzusehen. Bald aber folgte Dr. Emil Jacob in Kreuznach, der zuerst nach der Winklerschen Methode im großen Maßstabe arbeitete, und später zur Verwendung von Rohschwefel-Röstgasen überging (s. u.).

Über die Entwickelung des Winklerschen Verfahrens in Freiberg selbst von 1877 an vergleiche man den weiter unten folgenden authentischen Bericht des Erfinders.

Von Herrn Dr. Emil Jacob in Kreuznach sind mir folgende, durch Originalbriefe belegte Angaben über seine Tätigkeit im Gebiete der Anhydridfabrikation gemacht worden. Die ersten Versuche im kleinen wurden natürlich früher gemacht, aber die ersten großen Sendungen von 45 proz. Anhydrid (nach Höchst) fanden gegen Ende 1879 statt. Damals und noch einige Jahre später arbeitete Jacob nach dem Winklerschen Verfahren. 1880 betrug die Ausbeute an 43 proz. Oleum 61,9 Proz. von der angewendeten 66 gräd. Schwefelsäure, 1882 jedoch schon 70,4 Proz. Die wirklichen Kosten waren damals für viermonatlichen Betrieb (1. Januar bis 1. Mai 1882):

258 408 kg 66° Säure	22 988 Mk.
32 Waggons Kohlen zu 125 Mk.	4 000 „
Arbeitslohn	3 600 „
Reparaturen, Ersatzstücke u. s. w.	2 800 „
10 Proz. Amortisation der Anlagekosten von 24 000 Mk.	800 „
	34 188 Mk.

(Emballage ist hier nicht inbegriffen.)

Verkaufswert der damit erzielten 181 990 kg 43 proz. Oleum 67 340, dazu etwa 43 000 kg Abfallsäure von 27° B.

Am 17. August 1882 verkaufte Jacob sein Verfahren an die Farbwerke Höchst, wo es sofort zur Ausführung kam. 1886 ging er selbst von dem Winklerschen Verfahren ab und zur Verwendung von Schwefelkiesgasen über, die 1887 gegen diejenige von Rohschwefelgasen vertauscht wurde, weil dies bessere Resultate gab und die Fabrikation damit sehr lohnend war.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat nach deren direkten Mitteilungen neben dem Winklerschen Schwefelsäurezersetzungsverfahren schon seit 1881 Versuche zur direkten Verwendung von Röstgas gemacht. Ihre Fabrikation geschah bald in solchem Maßstabe, daß die anderen Oleumproduzenten es sehr stark spürten (s. u.). Sie arbeitete zuerst nach dem Winklerschen Verfahren von 1875, also durch Zersetzung von englischer Schwefelsäure, ging später zu demjenigen von Schroeder und Haenisch über (D. R.-P. Nr. 42 215 s. u.), wie wir aus den Mitteilungen von Dr. Schroeder er-

sehen werden, und arbeitete dann die direkte Umwandlung der Pyritröstgase durch Platinasbest aus, wie es der Vortrag von Knietsch beschreibt.

Auch von Seiten der anderen (englischen) Erfinder der hier als „Winklersches Verfahren von 1875“ bezeichneten Methode wurde deren Ausführung nicht nur in ihrer eigenen Fabrik, sondern auch anderweitig eingeleitet. Nach gefälliger Auskunft des Herrn Ch. Meunier-Dollfus schloß die Chemische Fabrik Thann im September 1878 mit der Firma Chapman, Messel und Co. einen Vertrag über Erwerbung des von Squire 1875 und später patentierten Verfahrens, das auf der Zersetzung von Schwefelsäure durch Hitze beruht, und damals zu Silvertown bei London in praktischer Ausführung stand. Während aber die Vorstudien über die Installation jenes Verfahrens in Thann noch im Gange waren, schlug Squire, der inzwischen aus der obigen Firma ausgetreten war, Herrn Scheurer-Kestner direkt ein ganz anderes, von ihm erfundenes Verfahren vor, das dem früheren und bis dahin in Silvertown ausgeübten weit überlegen sei. Im Einvernehmen mit der Londoner Firma wurde nun beschlossen, dieses neue Verfahren zu Thann zu studieren und so bald als möglich einzuführen. Die Studien begannen im April 1879 und führten nach allmählicher Überwindung großer praktischer Schwierigkeiten zu einer ebenso befriedigenden, wie eleganten Lösung. Das Schwefeldioxyd wurde für diesen Zweck durch Verbrennen von sizilianischem Schwefel erzeugt; es wurde in einer Kolonne mit Wasserzirkulation unter einem Drucke von vier Atmosphären zur Verdichtung gebracht, durch Wasserdampf aus der Lösung im vollständig reinen Zustande ausgetrieben, mit der theoretisch notwendigen Menge von Luft gemengt und durch mit Platinasbest beschickte Kontaktöfen hindurchgeleitet. Das gebildete Schwefeltrioxyd wurde durch konzentrierte Schwefelsäure in Rieseltürmen zurückgehalten und lieferte ein Oleum von 40 Proz. Gehalt an SO_3. Die noch SO_2 enthaltenden Austrittsgase aus dem Absorptionsapparat kehrten in die Fabrikation zurück. Der Umfang der Produktion betrug 1500 kg wasserfreies SO_3 in 24 Stunden und das Ausbringen 90 Proz. der Theorie. Seit Anfang 1881 war diese Fabrikation und der Verkauf des Oleums im regelmäßigen Gange, und das Verfahren wurde dann auch von Chapman, Messel u. Co. zu Silvertown eingeführt.

Einer der Ersten, der erkannte, daß die Herstellung des stöchiometrischen Gemisches von genau 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O_2 ohne Beimischung anderer Gase unnötig (und, wie wir jetzt wissen, nicht einmal passend) für den in Rede stehenden Vorgang ist, war eben, wie wir sehen werden, Winkler selbst; aber dies, sowie das von Squire in Thann und Silvertown 1880 bis 1881 eingeführte Verfahren blieb ein tiefes Geheimnis viele Jahre hindurch, bis 1900, und während der ersten Jahre nach 1875 beherrschte jene irrige Annahme über die beste Zusammensetzung der Gase die Bemühungen der meisten Chemiker um die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Außer den schon genannten nahm eine Anzahl von anderen Fabriken Winklers Verfahren von 1875 auf; bald wurde auf diesem Wege hergestellte rauchende Schwefelsäure im großen Maßstabe gemacht; das Monopol der böhmischen Werke war gebrochen und die

ganze technische Welt (außer J. D. Starck) schuldet dafür Winkler bleibenden Dank.

Die neu entstandenen Fabriken in Mannheim, Stolberg, Einergraben, Kreuznach, Höchst und Thann vereinigten sich mit der Firma J. D. Starck, die ihr altes Vitriolsteinverfahren beibehielt, zu einer Konvention für Aufrechterhaltung der Preise, die nach einigen Jahren erlosch, als die Konkurrenz anderer Fabriken, vor allem von Ludwigshafen, immer bedeutender wurde.

Aus den hier gegebenen Notizen, insbesondere aus der obigen (hier zum erstenmale an die Öffentlichkeit kommenden) authentischen Darstellung der Entwickelung der Anhydridfabrikation in Thann, zusammengehalten mit dem später wiederzugebenden aktenmäßigen Berichte von Cl. Winkler ersehen wir, daß in jenen Jahren, abgesehen von der Darstellung von Oleum aus Bisulfat durch Ad. Clemm, an den meisten Orten das Platinkontaktverfahren in der durch Winkler 1875 und das Squiresche Patent beschriebenen Form ausgeübt wurde, während gar nichts darüber in die Öffentlichkeit gelangte, daß gerade Winkler (1878) und Squire (1879) selbst, bald darauf auch die Badische Anilin- und Sodafabrik und die Fabrik in Thann auf die Idee kamen, die konzentrierte Schwefelsäure und deren Zersetzung durch Hitze als Ausgangspunkt für die Anhydridfabrikation zu verlassen und zur Verwendung von Röstgasen überzugehen. Ohne Kenntnis hiervon arbeiteten verschiedene andere Fabriken noch mehrere Jahre hindurch nach dem Winklerschen Verfahren von 1875.

Über die gleichzeitig in der Londoner Fabrik von Squire und Messel gemachten Fortschritte wissen wir nichts als durch ihre folgenden Patente; aber nichts hat je über die wirklich in Silvertown in verschiedenen Zeiträumen angewendeten Methoden verlautet; jetzt kann ich wenigstens die obige aus Thann herstammende Notiz darüber beibringen. Jene Fabrik hat notorisch seit 1876 stets rauchende Schwefelsäure hergestellt und die Firma (später Spencer, Chapman u. Messel) hat schon vor mehr als 20 Jahren ihr von gewöhnlicher Schwefelsäure ausgehendes, mit dem Winklerschen von 1875 identisches Verfahren als unlohnend aufgegeben und ist zur Verwendung von Kiesofengasen übergegangen. In welcher Weise sie heute arbeitet, ist nicht bekannt.

Die weitere Geschichte der Anhydridfabrikation durch das Kontaktverfahren bis 1898 war bisher mit großem Geheimnis umgeben, das nur sehr spärlich durch die inzwischen entnommenen Patente und noch spärlicher durch Notizen über die in verschiedenen Fabriken verwendeten Verfahren erleuchtet wurde. Diese Arbeiten wurden umsomehr geheim gehalten, als man damals so wenig Grundlagen für Entnahme von Patenten finden konnte, nachdem soviel über Kontaktverfahren veröffentlicht worden war. Diese Periode dauerte bis zur Veröffentlichung der ersten Patente der Fabriken in Ludwigshafen, Höchst und Mannheim. Was in der Zwischenzeit geschehen war, weiß man erst jetzt großenteils, erstens durch die Veröffentlichungen von Winkler (1900) und Knietsch (1901), und zweitens durch die besonderen Mitteilungen, die ich schon im obigen und vor allem weiter unten zu geben im stande bin. Zunächst aber wollen wir verfolgen, was sich aus den Patenten und aus einigen wenigen anderen Notizen über die auf Winklers Veröffentlichung folgende Zeit ersehen läßt.

Wie schon gesagt, wurden die ersten Jahre dieser Periode hauptsächlich durch Versuche zur Ausführung von Winklers Verfahren im großen ausgefüllt. Das schließliche Aufgeben desselben wurde verursacht durch die beiden von Debray erwähnten Schwierigkeiten, namentlich die bei der Zersetzung der Schwefelsäure auftretenden. Nach mündlicher Mitteilung von Dr. Majert ist das Verfahren von ihm selbst zu Schlebusch und anderweitig in folgender Weise ausgeführt worden (vergl. auch sein franz. Pat. Nr. 122130 vom 16. Jan. 1878). Zur Zersetzung der Schwefelsäure in SO_2, O und H_2O dienten stehende Retorten aus Tonmasse, angefertigt aus einer Mischung von 3 Tln. Schamottebrocken von Erbsengröße mit 1 Tl. belgischem feuerfestem Ton von vorzüglichster Beschaffenheit, glasiert mit einer Masse, welche bei der herrschenden Temperatur eben zäh, aber durchaus nicht flüssig wird, so daß etwa entstehende Sprünge sich von selbst ausfüllen. Die Retorten waren stehend, befanden sich ganz im Feuer, und hatten oben und unten hydraulische Verschlüsse, den oberen für die Einlaufröhren der Säure, den unteren für die Retortenwandung in dem festen (vor den Gasabzugsröhren durchbrochenen) Boden; die Dichtung dieser Verschlüsse wurde durch geschmolzenes Glas bewirkt. In der ersten Retorte stand ein Cylinder, in den die Schwefelsäure aus einem Platinröhrchen einfloß, so daß sie also die Retortenwandung gar nicht berührte; hier verdampfte sie und wurde teilweise schon in dem ringförmigen Raume zwischen Cylinder und Retorte, vollständig aber erst in der zweiten Retorte zersetzt, in welche die Gase gelangten. Zur Leitung diente ein doppelt knieförmiges Rohr, welches mit seinen senkrechten Schenkeln die unteren festen Böden beider Retorten durchbrach, und dessen horizontaler Teil, mitten im Feuer liegend, von einer zur anderen führte. Oben aus der zweiten Retorte gingen die Gase in einen Kondensator zur Niederschlagung des meisten Wassers, dann in einen Trockenturm und hierauf in den Kontaktapparat, bestehend aus gußeisernen Retorten, gefüllt mit Drahtnetzen, auf welchen der platinierte Asbest lag. (Die betreffende Fabrik ist längst eingegangen.)

Angerstein (Deutsch. Pat. Nr. 26959 vom 14. September 1883) beschreibt einen eigenen Apparat zur Zersetzung der Schwefelsäure, in welchem diese von unten eingeführt, in einer flachen Platinschale verdampft und in mit Ziegelbrocken gefüllten Tonröhren zersetzt wird, die von außen durch Generatorgas unter Hochdruck auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden.

Squire (Deutsch. Pat. Nr. 4285 vom 3. März 1878) führt konzentrierte Schwefelsäure in Form eines Staubregens vermittelst eines komprimierten Gasgemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in einen rotglühenden, mit trockenem Dampf gefüllten, mit hohlen Ziegeln ausgesetzten Turm ein. Die Zersetzungsprodukte (Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser) werden in einem horizontalen geschlossenen Kanale durch eine Bleipfanne u. dergl. geleitet, wo sich das Wasser durch Abkühlung kondensiert, während die Wärme der Gase die in der Pfanne befindliche Schwefelsäure konzentriert und von schwefliger Säure befreit. Eine weitere Kondensation findet in Kühlröhren statt, und schließlich werden die Gase in einem Koksturme durch Schwefelsäure getrocknet, die eben in der oben erwähnten Bleipfanne wieder konzentriert und von schwef-

liger Säure befreit wird. Wenn die Temperatur der Zersetzungskammer zu sehr sinkt, so wird die Operation unterbrochen, die Kammer wieder mit Dampf ausgespült und der Erwärmungsprozeß wiederholt. Das trockene Gasgemisch von SO_2 und O wird in einem besonders erhitzten, mit einem Pyrometer versehenen Apparate zu SO_3 vereinigt, nämlich einer außen aus Gußeisen und innen aus Mauerwerk hergestellten Kammer mit auf- und absteigenden Kanälen, wo es platiniertem Asbest begegnet, indem es zwischen Ziegelsteinen einen langen Weg zurückzulegen hat. Die Anhydriddämpfe werden durch stärkste Schwefelsäure in einem gußeisernen Turme absorbiert, der mit übereinanderstehenden Schalen von eigentümlicher Form ausgesetzt ist. Die Patentansprüche sind: 1. Einbringung der Schwefelsäure in Form eines Staubregens vermittelst besonders verdichteter schwefliger Säure und Sauerstoffs in bestimmten Verhältnissen. 2. Ausspülung des Apparates mit Dampf vor der Einspritzung der Schwefelsäure, um alle Verbrennungsprodukte zu entfernen, und nach derselben, um alle Zersetzungsprodukte nach den Kondensationsapparaten zu leiten. 3. Bekleidung der Zersetzungskammer und der nötigen Backsteinkanäle mit Bleiplatten, um Lecke zu verhindern und event. selbst unter Druck arbeiten zu können. 4. Konstruktion der Verbindungskammer, durch welche die Gase gezwungen werden, zwischen der äußeren und inneren Kammer zu zirkulieren und sich zu erhitzen, ehe sie mit dem platinierten Asbest in Berührung kommen, und wodurch die innere Kammer sehr gleichförmig erhitzt wird. 5. Konstruktion des Absorptionsturmes durch Aufbau eines Systemes von gußeisernen oder tönernen Schalen u. s. w. (Die Patentbeschreibung enthält Abbildungen und noch mehr Einzelheiten.)

Die Zersetzung der Schwefelsäure durch Hitze behufs Darstellung eines passenden Gemisches von SO_2 und O wurde später überall aufgegeben, infolge der hohen Kosten und des großen Verschleißes der Apparate. Aber der Gedanke, daß man SO_2 und O in stöchiometrischen Verhältnissen und so wenig wie möglich mit fremden Gasen verdünnt anwenden müsse, blieb noch längere Zeit vorherrschend und führte zu verschiedenen Versuchen, denselben Weg auf einfacherem und billigerem Wege als dem von Winkler in Deutschland und von Squire in England 1875 angegebenen zu erreichen. Von solchen Versuchen sind schon früher folgende an die Öffentlichkeit gekommen; vergl. auch oben S. 898.

J. Neale (Engl. Pat. Nr. 1103 vom 14. März 1876) wollte wasserfreie, einfach resp. zweifach schwefelsaure Salze von Eisen, Zink, Tonerde oder Natron (vorzugsweise Eisen oder Natron) in tönernen Retorten oder Muffeln erhitzen und das bei ihrer Zersetzung entstehende Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder eine andere Substanz, wie Chromoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd, leiten, welche die Mischung zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen kann. Letzteres sollte dann für sich aufgefangen oder durch Vorlegen von gewöhnlicher Schwefelsäure auf rauchendes Vitriolöl benutzt werden. (Vergl. Schuberth, S. 876.)

Scheurer-Kestner (Compt. rend. **99**, 876) behauptete, daß beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Tln. wasserfreien Calcium- oder Magnesiumsulfats mit 1 Tl. Eisenoxyd auf helle Rotglut sämtliches Schwefelsäureanhydrid

ausgetrieben werde, zuerst als solches, später in SO_2 und O zersetzt. Bei einer Mischung von 175 Tln. Gips mit 100 Tln. Flußspat und Eisenoxyd finde die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur (derjenigen des Bunsenbrenners) statt und das SO_3 wird dann nicht zu SO_2 und O dissoziiert.

In der (augenscheinlich auch von Squire, S. 898, gehegten) Idee, daß die Vereinigung von SO_2 und O durch Berührung mit Platin sehr bedeutend erleichtert werde, wenn beide Gase, oder doch wenigstens eines derselben, in reinem Zustande vorhanden sind, und da reines Schwefeldioxyd, frei von allen fremden Gasen, durch das Verfahren von Schroeder und Haenisch (S. 828) erhalten werden kann, gründeten diese Erfinder hierauf ein entsprechendes Verfahren zur SO_3-Darstellung (Deutsch. Pat. Nr. 42215). Ein Gemisch von Schwefeldioxyd mit Luft in bestimmten Verhältnissen wird bei dunkler Rotglut unter Druck über Platinasbest geleitet, wodurch für die Gase eine große Berührungsfläche zugleich mit langer Dauer der Berührung erreicht wird. Der Druck befördert die chemische Reaktion auch dadurch, daß er die aktiven Gasmolekel näher zusammenbringt. Ein Gasgemisch von 25 Proz. SO_2 und 75 Proz. Luft ist für den Vorgang am passendsten; die Mischung der Gase wird gleichzeitig mit ihrer Kompression durch einen Doppelcylinderkompressor bewirkt, dessen beide Cylinder Querschnitte im Verhältnisse von 1 : 3 haben, so daß der eine derselben dreimal so viel Luft, als der andere Schwefligsäureanhydrid pumpt. Die komprimierten Gase treffen in dem Leitungsrohre zusammen, gehen in eine Gaskammer und dann in den Verbindungsapparat. Dieser besteht aus horizontalen, schmiedeeisernen, in einen Ofen eingemauerten Cylindern von ziemlich engem Durchmesser und hinreichend starkwandig, um bei niedriger Rotglut einen Druck von mehreren Atmosphären auszuhalten; sie sind mit auf eigentümlichem Wege dargestelltem, besonders wirksamem Platinasbest gefüllt. Der Druck (meist zwei bis drei Atmosphären) wird durch ein an dem gemeinschaftlichen Austrittsrohre angebrachtes Ventil geregelt. Hier wird das meiste SO_2 in SO_3 umgewandelt, und damit sich das letztere nicht schon in den Röhren oder dem Ventile in fester Form absetzt, sind die aus dem Ofen herausragenden Teile von einer bleiernen Dampfschlange umgeben. Sollte trotzdem durch Kristallisation von SO_3 eine Verstopfung eintreten, so hebt der Druck in der Gaskammer ein Ventil, welches um etwa eine Atmosphäre mehr als das Austrittsventil belastet ist. Aus letzterem gehen die übrigen Gase durch Vorlagen, in denen die SO_3 sich in fester Form absetzt oder durch konzentrierte Schwefelsäure zurückgehalten wird. Die noch vorhandene SO_2 wird von dem Stickstoff durch Wasserabsorption getrennt und wieder verwendet. (Vgl. die weiter unten folgende Mitteilung von Dr. Schroeder an den Verfasser.)

In einer großen Fabrik soll Schwefelsäureanhydrid in folgender Weise dargestellt worden sein. Reines Schwefeldioxyd, wie es außer nach der Schroeder-Haenisch-Methode auch auf den anderen S. 327 und 898 beschriebenen Wegen dargestellt werden kann, wird mit der erforderlichen Menge Luft gemengt, das Gemisch in einem Röhrensysteme auf die zur Reaktion erforderliche Temperatur erhitzt und dann in einen Apparat geleitet, der mit niedergeschlagenem Platinschwarz imprägnierte Tonkugeln enthält (ähnlich einem Deacon-Apparat

zur Chlordarstellung). Dieser braucht gar nicht erhitzt, sondern nur möglichst vor Abkühlung geschützt zu werden, da das Gasgemenge ja schon heiß ankommt und durch die Reaktion $SO_2 + O = SO_3$ noch mehr Wärme entwickelt wird.

Sogar der Stickstoff wird vollständig ausgeschlossen, wenn man das Schwefeldioxyd mit reinem Sauerstoff erzeugt. Dies ist zuerst von Messel (Engl. Pat. Nr. 186 vom 15. Januar 1878) vorgeschlagen worden. Nach ihm soll man Schwefel mit Sauerstoff verbrennen, welcher durch Elektrolyse von angesäuertem Wasser mit Hilfe von Dynamomaschinen gewonnen wird. Das entstehende Schwefeldioxyd wird mit so viel Überschuß von Sauerstoff, als zur Oxydation bis SO_3 notwendig ist, in einen Glasbehälter geleitet, und aus diesem werden die Gase bei erhöhter Temperatur über Platinschwamm, platinierten Asbest, Chromoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd geleitet; das entstehende Anhydrid wird für sich aufgefangen oder in Schwefelsäure absorbiert. Durch Anwendung zweier Gasbehälter wird der Prozeß kontinuierlich. Der zu gleicher Zeit entstehende elektrolytische Wasserstoff wird zu Heizzwecken oder mittels Karburierung zu Leuchtzwecken verbraucht.

Dieses Verfahren muß jedenfalls zu teuer gewesen sein, da die elektrolytische Darstellung des Sauerstoffs zu hoch kommt. Als dieses Gas durch die Entwickelung des Brinschen Verfahrens billiger wurde, schlug ich selbst vor (in einem durch Ellice-Clark unter Anführung meines Namens genommenen Patente, Engl. Pat. Nr. 3166, 1888), solchen Sauerstoff in ähnlicher Weise wie oben zu verwenden, derart, daß keine äußere Erhitzung erforderlich wäre und kein Gas irgend welcher Art verloren ginge. Ich gebe hier keine genauere Beschreibung oder Zeichnung meines Apparates, da es sich herausgestellt hat, daß die Beimischung von Stickstoff nicht, wie man früher glaubte, die praktisch vollständige Oxydation der SO_2 verhindert, womit der Vorzug des reinen Sauerstoffs vor gewöhnlicher Luft dahinfällt.

Die Aufgabe, Schwefelsäureanhydrid[1]) billig herzustellen, konnte nicht als gelöst betrachtet werden, bis es sich gezeigt hatte, daß man Röstgase von Schwefelbrennern und Kiesöfen oder Blendeöfen für diesen Zweck benutzen könne, und Versuche dazu wurden von Cl. Winkler selbst bald angestellt, nachdem er dazu übergegangen war, sein Verfahren von 1875 im großen durchzuführen. Schon um 1877 schlug er, wie er in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 738 anführt, der Freiberger Hüttenverwaltung die Anwendung von Kiesöfen vor (vergl. auch eine von mir darüber gegebene Notiz ebenda S. 80), aber dieser Vorschlag, sowie dessen praktische Verfolgung und der schließlich damit erreichte Erfolg blieb ein streng bewahrtes Geheimnis der Werke in Freiberg und Stolberg, worüber später mehr. Ebenso streng geheim wurde Squires Verfahren in Thann und London gehalten (S. 898).

In seinem Vortrage im Jahre 1900 erwähnt Winkler die großen Schwierigkeiten der Reinigung der Gase von Flugstaub, die man überwinden mußte, um die Wirksamkeit der katalytischen Substanz zu erhalten. Nach seiner

[1]) Es ist hier nur von diesem die Rede; die Darstellung von Schwefelsäure selbst in Konkurrenz mit dem Kammerverfahren ist erst der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen.

Angabe wurden diese Schwierigkeiten von Jacob in Kreuznach durch die Anwendung der Verbrennungsgase von Rohschwefel umgangen.

Ein in der Literatur nirgends erwähntes französisches Patent von Konr. Lange und Karl Göpner, Nr. 123906, vom 16. April 1878, beansprucht als deren Erfindung schlechtweg die Behandlung von Pyritröstgasen, direkt aus den Öfen (von einer Reinigung derselben ist nichts gesagt) durch Pyritabbrände, Platinschwamm oder analoge Körper in auf Rotglut erhitzten Röhren aus emailliertem Graphit (?), Gußeisen u. dergl. Die austretenden Gase sollen gekühlt und daraus Schwefelsäureanhydrid, oder durch mit konzentrierter Schwefelsäure berieselte Türme rauchende Säure gewonnen werden, oder man soll sie direkt auf Anthrachinon wirken lassen, um dieses in die Sulfonsäuren überzuführen. Die Apparatur und das Verfahren überhaupt ist gar nicht näher beschrieben, und die allgemeinen Ansprüche jenes Patentes wären natürlich nicht haltbar gewesen. Augenscheinlich sind auch gar keine Patente dafür in Deutschland und England genommen worden.

Im Jahre 1878 entnahm auch R. Messel in England vorläufigen Schutz (Nr. 1201) für Darstellung von Schwefelsäuremonohydrat mittels SO_3, das durch katalytische Behandlung von Schwefelröstgasen gewonnen wird. Bis zur Erlangung eines Patentes ist dies nicht gediehen.

Die erste öffentliche Erwähnung der Anwendung von gewöhnlichen Kiesofengasen zur Anhydridfabrikation, die ich nach 1875 in der Literatur finde, ist folgende.

Rath (Deutsch. Pat. Nr. 22118, 1883) läßt Kiesofengase zur Abscheidung des meisten Wassers durch einen Kühlapparat gehen, der aus einer großen Zahl senkrechter, in kaltem Wasser stehender Bleiröhren besteht, bei einer nicht über 125 mm in der Sekunde gehenden Geschwindigkeit. Mittels eines Ventiles kann man Luft zulassen. Aus dem Kühler gehen die Gase durch einen mit 60grädiger Säure gespeisten Koksturm. Um hier vollständig getrocknet zu werden, darf die Geschwindigkeit des Gasstromes 63 mm nicht überschreiten. Von hier werden die Gase durch eine Pumpe abgesaugt und durch eine Anzahl von eisernen, mit Ton gefütterten Retorten geleitet, welche die Kontaktsubstanz enthalten und auf eine, zwischen dunkler und heller Rotglut stehende Temperatur erhitzt werden. Die Zahl und Größe dieser Retorten muß so gewählt werden, daß die Geschwindigkeit der Gase nicht 63 mm übersteigt. Das sich hier bildende Schwefelsäureanhydrid wird entweder in flüssiger Form in Weißblechgefäßen verdichtet, welche in einem auf 25 bis 30° erwärmten Orte stehen, oder man läßt es in gußeiserne, mit Schwefelsäurehydrat gefüllte, auf 25° gehaltene Gefäße gehen. Besondere Vorsichtsmaßregeln werden für Gase erfordert, welche Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe enthalten. Nach Knietsch (Ber. 1901, 4078) hat man nie etwas von einem praktischen Erfolge dieses Verfahrens gehört. Übrigens war ja die Anwendung von Röstgasen, wie wir jetzt wissen, damals schon an verschiedenen Orten als Fabrikgeheimnis in ständiger Ausübung.

Die spätere Geschichte dieses Kapitels ist in den weiter unten folgenden Mitteilungen enthalten, die mir von den im großen arbeitenden Firmen gemacht worden sind.

Theorie der Kontaktverfahren für Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Wir haben nunmehr die früheren Phasen besprochen, durch welche die Kontaktverfahren in dem vorliegenden Gebiete hindurchgegangen sind. Ehe wir zur Beschreibung des gegenwärtigen Standes dieser Industrie übergehen, werden wir eine Erörterung der theoretischen Seite dieser Aufgabe einschieben.

Schon früher (S. 883) sind die sehr unbestimmten Ansichten von Berzelius über Kontakt- oder katalytische Wirkung und die damaligen Erklärungsversuche, die eine Zeitlang allgemein angenommen waren, kurz erwähnt worden. Diese betreffen jedoch nicht das ganze Feld katalytischer Reaktionen, sondern im wesentlichen nur diejenigen, bei denen, wie allerdings auch im vorliegenden Falle, feste, poröse Körper („Kontaktkörper") in Frage kommen. Auch für diese Klasse von Reaktionen wird heutzutage die Erklärung, wonach sie durch die Kondensation von Gasen in den Poren und die dadurch veranlaßte größere gegenseitige Anziehung der Molekel herbeigeführt werden, nicht mehr als richtig oder doch mindestens nicht als genügend angesehen.

Liebig nahm an, daß die katalytische Reaktion darauf beruhe, daß ein in Zersetzung oder „chemischer Bewegung" befindlicher Stoff einen anderen, der zugegen ist und sich von selbst nicht zersetzen würde, seine „chemische Bewegung" mitteilen und ihn zur Zersetzung bringen kann. Allerdings muß man sagen, daß dies eine unbeweisbare Hypothese ist, aus der sich kaum neue Tatsachen voraussagen lassen, was ja der Prüfstein jeder brauchbaren Theorie ist. Auch paßt sie eigentlich, wenn überhaupt, nur auf Reaktionen wie die Ätherbildung, die Gärungen u. s. w., aber nicht auf die uns hier interessierenden Reaktionen, und sie ist auch wohl nie von den Chemikern im allgemeinen als abschließend angenommen worden, hat also wohl kaum, wie Ostwald meint, die Erforschung des Problems der Katalyse um ein halbes Jahrhundert hinausgeschoben.

Eine etwas deutlichere Erklärung der katalytischen Wirkungen ist von Bunsen in seinen „Gasometrischen Methoden" gegeben worden (1. Aufl., S. 267). Nach ihm kann man nicht daran zweifeln, daß die sogenannten „katalytischen Zersetzungen", weit entfernt, etwas Auffallendes an sich zu tragen, nur einfache Äußerungen der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft sind. Wie die in der Anziehungssphäre von Kohlensäureatomen bei einer gewissen Temperatur noch nicht verbindbaren Knallgasmolekel (d. i. freier Sauerstoff und Wasserstoff) bei derselben Temperatur unter sonst völlig gleichen Umständen in der Anziehungssphäre von Sauerstoff verbindungsfähig werden, ebenso sind die Elemente des Wasserstoffsuperoxyds in der Anziehungssphäre von Wasseratomen, nicht aber in der Anziehungssphäre von Braunstein- oder Platinatomen verbindbar. Und so kann ebensowenig der Umstand, daß eine kleine Menge Platin eine unbegrenzte Menge Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag, irgend befremdend erscheinen. Denn wo ein Stück Platin Wasserstoffsuperoxyd berührt, schwächt es in der zunächst angrenzenden Schicht die Verwandtschaft so sehr, daß das Superoxyd in dieser Schicht, und zwar nur in dieser, zu Wasser und Sauerstoff zerfällt. Damit ist die chemische Wirkung

des Platins erschöpft; erst wenn die gebildeten Endprodukte durch fremde Kräfte, wie Schwere, Kapillarität, Expansivkraft u. s. w. entfernt und durch diese fremden Kräfte andere Wasserstoffsuperoxydteile an die Platinoberfläche gebracht sind, wiederholt sich der anfängliche Zersetzungsprozeß. Man sieht daher, daß die katalysierende Kraft des Braunsteins oder Platins nicht eine unbegrenzte Arbeit leistet, sondern daß für die letztere eine äquivalente Arbeitsgröße verschwindet.

Bunsens Theorie enthält gewiß Elemente der Wahrheit, macht uns aber kaum den bestimmten hier vorliegenden Fall ganz verständlich. Wir müssen hier über verschiedene andere physikalische oder mechanische Theorien der Katalyse auf Fehlings Handwörterbuch d. Chem. 3, 945 verweisen und kommen zu der chemischen Theorie der Katalyse.

Ostwald (Grundriß der allgemeinen Chemie 3. Aufl., S. 515) erklärt einen Katalysator als eine Substanz, die, ohne unter den Endprodukten einer Reaktion zu erscheinen, deren Geschwindigkeit verändert. Er hat (vergl. S. 681) dies auch auf die Darstellung von Schwefelsäure durch den Bleikammerprozeß ausgedehnt, indem er die Sache so hinstellt, daß Schwefeldioxyd schon durch Luft und Wasser allein zu Schwefelsäure oxydiert, aber sehr langsam werde; die Gegenwart der Stickstoffoxyde beschleunigt nur diesen Prozeß. Niemand wird oder kann dies in Abrede stellen; aber Ostwald geht dann doch, wie wir a. a. O. gesehen haben, zu weit, indem er die Zwischenreaktionen als unwesentlich und zufällig beiseite läßt. Gerade im Gegenteil, kann das Studium dieser Zwischenreaktionen nur als ein höchst wichtiger Schritt für das Verständnis und die wirkliche Erklärung der sonst rätselhaften „Veränderung der Geschwindigkeit" der in Frage stehenden Reaktion erscheinen. Augenscheinlich ist selbst da, wo Platin als Katalysator auftritt, was doch anscheinend einer der einfachsten Fälle von katalytischen Reaktionen ist, Ostwalds „Erklärung" allzu einfach und haut nur den Knoten durch, statt ihn aufzulösen.

Dies scheint besonders durch das Verhalten einer anderen, für unseren Fall wichtigen katalytischen Substanz bestätigt zu werden, nämlich das des Eisenoxyds. Man kann diesen Fall gewissermaßen als in der Mitte zwischen der Wirkung des Platins und derjenigen der Stickstoffoxyde liegend betrachten. Es ist ein fester Körper von poröser Natur, keinesfalls bekannt als hervorragend wirksam zur Verdichtung von Gasen durch seinen physikalischen Charakter (geschweige denn zu derjenigen von Flüssigkeiten!) und er wirkt nur bei hohen Temperaturen auf ein Gemenge von $SO_2 + O$, in der Art des Platins. Aber auf der anderen Seite bildet es allerdings eine Verbindung mit dem Reaktionsprodukte. Diese Verbindung, $Fe_2(SO_4)_3$, ist noch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, bis annähernd an dunkle Rotglut, beständig und zerfällt in Fe_2O_3 und $3\,SO_3$ bei einer Temperatur, die nicht weit entfernt von der als Optimum für die katalytische Wirkung des Eisenoxyds beobachteten liegt. Hier scheint nun die Erklärung der katalytischen Wirkung folgende zu sein: Durch die gegenseitige Wirkung von Fe_2O_3, O und SO_2 werden viele Molekel von $Fe_2(SO_4)_3$ gebildet, aber da die Temperatur, bei der diese Verbindung wieder in Fe_2O_3 und $3\,SO_3$ zerfällt, sehr nahe bei der liegt, bei der sie gebildet worden ist, so findet ein solcher Zerfall wirklich statt, die SO_3 entweicht im Dampf-

zustande und das Fe_2O_3 steht wieder für Verbindung mit SO_2 und O zur Verfügung. Diese Erklärung verwendet Reaktionen und Verbindungen, die tatsächlich und leicht zu beobachten sind, und wir haben das Recht anzunehmen, daß sie auch wirklich zutrifft, indem sich für jede Temperatur ein Gleichgewichtszustand herstellt, bei dem eine gewisse Menge von Molekeln $Fe_2(SO_4)_3$ gebildet werden und eine andere Menge Molekel sich in Fe_2O_3 und $3\,SO_3$ spalten. Zu gleicher Zeit ist aber auch noch eine andere Reaktionsfolge möglich und in der Tat ganz ebenso wahrscheinlich, obwohl hierbei die Gleichgewichtsbedingungen zu einem anderen Temperaturoptimum führen mögen. Dies sind die Reaktionen: 1. $3\,Fe_2O_3 + SO_2 = 2\,Fe_3O_4 + SO_3$ und 2. $2\,Fe_3O_4 + O = 3\,Fe_2O_3$.

Genau in gleicher Weise lassen sich die katalytischen Funktionen des Chromoxyds, des Kupferoxyds (-sulfats, -chlorids) und aller anderen Substanzen erklären, bei denen leicht Valenzwechsel eintreten und die daher zwei oder mehr Klassen von Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor oder sauren Resten bilden.

Eine sehr interessante Arbeit von Manchot und Wilhelms (Berl. Ber. 1901, S. 2479) zeigt, daß die katalytische Wirkung der Eisensalze vielleicht auf der intermediären Bildung eines Peroxyds von der Formel FeO_2 beruht, aber da ihre Arbeit sich nur auf Reaktionen auf nassem Wege erstreckt, so können wir sie für unseren gegenwärtigen Zweck nicht weiter in Betracht ziehen.

Alle Chemiker haben wohl bei Eisenoxyd die eben angeführten Zwischenreaktionen als bestehend anerkannt (vergl. Wöhler und Mahla, S. 887), aber die Mehrzahl der Chemiker hat bis auf die neueste Zeit die, durch große Oberflächenverteilung augenscheinlich so stark beförderte, katalytische Wirkung des Platins als zu einer anderen Klasse von Prozessen gehörig betrachtet. Man nahm fast allgemein an, daß bei der Reaktionstemperatur Platin keine Verwandtschaft zu Sauerstoff besitze und nur durch Verdichtung von Gasen in seinen Poren wirke. Doch gab es immer Chemiker, die eine vorübergehende Bildung von Platinoxyden annahmen. Die Existenz eines solchen Platinoxyds ist durch die Versuche von Mond, Ramsay und Shields (Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 685) sehr wahrscheinlich gemacht worden. So haben z. B. Haber und Grinberg (Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, 39; Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 515) und besonders Bredig mit Müller von Berneck, Ikeda und Ernst (ebenda **31**, 258; **37**, 1 und 448; ferner Bredigs „Anorganische Fermente", 1891, S. 94) darauf hingedeutet, daß die erste Phase bei der Katalyse die Bildung von Platinoxyd sei, das sich in der zweiten Phase wieder zersetzt, z. B. durch H_2O_2 unter Entwickelung von Sauerstoff.

Engler und Wöhler (Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 1) haben den positiven Beweis angetreten, daß im Platinmohr ein Platinperoxyd vorhanden ist, das als Sauerstoffüberträger wirkt, und sie klassifizieren daher alle Platinkatalysen als „Pseudokatalysen", d. h. als durch Zwischenreaktionen verursacht, die viel schneller als die direkte Reaktion verlaufen. Wir dürfen es als wahrscheinlich hinstellen, daß schließlich die meisten, wenn nicht sämtliche „katalytischen" Prozesse sich schließlich als „pseudokatalytische" im obigen Sinne ausweisen werden.

Den Fall der Sauerstoffübertragung durch minimale Mengen von Molybdänsäure und Wolframsäure hat ein Schüler Bredigs, Brode (Zeitschr.

f. physik. Chem. 37, 257) quantitativ kinetisch durchgearbeitet, das erste Mal, wo dies bei einer Katalyse mit Zwischenreaktionen geschehen ist.

Wir kommen nun zu den besonderen Reaktionen, welche bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch Kontaktwirkung vor sich gehen. Hier kommen wir nun auf das Gebiet von für Verwertung in der Praxis bestimmten Versuchen. Wir haben schon (S. 893 f.) Winklers Versuche aus 1875 angeführt, bei denen es ihm gelang, 78 Proz. des durch die Wirkung starker Hitze auf Schwefelsäure erhaltenen Gemisches von SO_2 und O wieder zu SO_3 zu vereinigen. In der Literatur sind keine höheren Ausbringen bei Versuchen mit Winklers Verfahren zu finden; obwohl dieses viele hundertmal im kleinen und auch im großen ausgeführt worden ist, so ist darüber nichts veröffentlicht worden, bis wir zu der Arbeit von Knietsch (a. f. S.) kommen. Es läßt sich daher nicht aus der Erfahrung sagen, was die besten durch jenes Verfahren erreichbaren Ergebnisse sind; aber schon aus theoretischen Betrachtungen können wir den Schluß ableiten, daß es nie nahe zu einer vollständigen Umwandlung von SO_2 in SO_3 führen konnte. Dies wird z. B. von Sackur (Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 47) hervorgehoben. Die Erwartung, daß ein Molekel SO_2 durch ein einziges Atom O in SO_3 übergeführt werden könne, widerstreitet dem Massenwirkungsgesetz. Da die Reaktion $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ eine umkehrbare ist, so führt dies zu der Gleichung:

$$\frac{(SO_2)^2 + (O_2)}{(SO_3)^2} = K; \quad \text{also} \quad \frac{SO_3}{SO_2} = \sqrt{\frac{O_2}{K}},$$

d. h. das Ausbringen an SO_3 ist um so größer, je größer die Konzentration des Sauerstoffs. Nach demselben Autor muß eine Verdünnung mit Stickstoff das Ausbringen unvorteilhaft beeinflussen, aber in der Praxis komme es darauf nicht an, da die Gase nicht mit reinem Stickstoff, sondern mit Luft verdünnt sind und mithin die Konzentration des Sauerstoffs gleichzeitig wächst, was allein für das Ausbringen ausschlaggebend ist. Knietsch zeigt a. a. O. S. 4093, daß ein stöchiometrisches Gemisch aus reinem $2\,SO_2 + O_2$ eine Ausbeute von 94 Proz., ein solches aus SO_2 und Luft, also mit allem verdünnenden Stickstoff, 91 Proz. ergibt.

E. J. Russell und Norman Smith (J. Chem. Soc. 1900, 77, 340) haben einige interessante Versuche über die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff angestellt. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur bewirken gewisse Metalloxyde (MnO_2, PbO_2, CrO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 und die Hydroxyde derselben Metalle) die Vereinigung der beiden Gase bis zu einem gewissen Betrage, im Verhältnis zu der von dem Oxyde dargebotenen Oberfläche. Der Betrag der Vereinigung hängt auch von dem Zustande der Oberfläche ab; er ist am geringsten bei frisch gefällten, noch nicht getrockneten Oxyden und steigt an, wenn das Oxyd mäßig erwärmt oder lange Zeit bis zum Trocknen aufbewahrt worden ist. In allen Fällen findet gleichzeitig eine Verbindung des Oxydes mit SO_2 statt. Das auffallendste Beispiel der Oberflächenwirkung wird durch MnO_2 geliefert, das 20 Proz. des SO_2 in SO_3 umwandelt. Wenn die Materialien sorgfältig durch Phosphorpentoxyd getrocknet worden sind, so findet selbst nach

mehreren Tagen keine Vereinigung statt. In diesem Falle tritt weder eine Verbindung von MnO_2 mit SO_2 ein, noch zeigt sich die Oberflächenwirkung des Oxydes durch Verbindung von SO_2 und O.

Alle die bisher erwähnten Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, aber Platin in Form von platinisiertem Bimstein, wurde bei 400 bis 450° untersucht. Wenn man ein Gemenge von SO_2 und O darüber leitet, so nimmt die Vereinigung zu SO_3 in dem Grade ab, wie die Materialien vollständiger durch Phosphorpentoxyd getrocknet werden, und kann dann auf einen sehr kleinen Betrag sinken; vermutlich würde sie auf Null sinken, wenn man die Feuchtigkeit absolut ausschließen könnte, was sehr schwierig von statten geht, selbst wenn man die Substanzen wochenlang mit P_2O_5 behandelt. Sobald Wasserdampf eingeführt wurde, trat Verbindung ein, und man konnte dies bis dahin treiben, daß ein Gemisch von 250 ccm Sauerstoff mit 65 ccm Schwefeldioxyd nach einer Wirkung von 24 Stunden eine Kontraktion um 56 ccm erlitt.

[Diese Versuche stimmen sehr gut zu denjenigen von Dixon und Baker, wonach weder Kohlenoxyd noch Wasserstoff bei vollständigem Ausschluß von Wasser sich mit Sauerstoff verbinden. Aber augenscheinlich erreicht der wohltätige Einfluß des Wassers sehr bald sein Maximum, wenn immer noch nur Spuren von H_2O vorhanden sind, und nimmt sehr schnell ab, um dann weiterhin die entgegengesetzte Wirkung, d. h. die eines Kontaktgiftes, zu äußern, denn es herrscht allgemeine Übereinstimmung darüber, daß SO_2 und O, wenn sie auf gewöhnlichem Wege durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet sind, wobei sie freilich noch eine sehr geringe Menge von Feuchtigkeit zurückhalten, sich viel besser miteinander auf katalytischem Wege verbinden, als wenn man weniger gut getrocknet hat.]

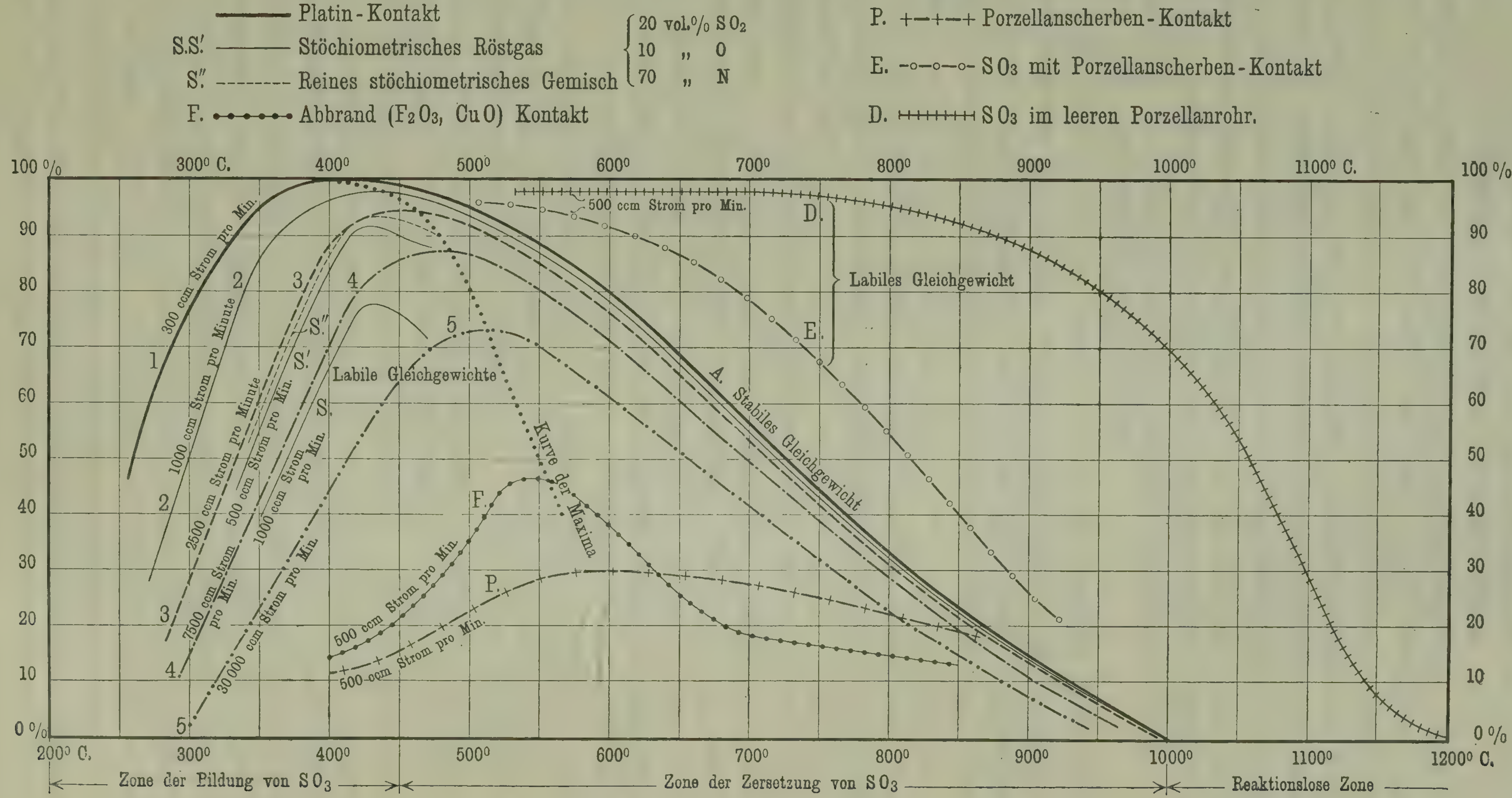
Im J. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 302 ff. gibt J. F. Conroy eine gute Übersicht über die Theorie und Praxis der Katalyse, aber ohne Neues darüber beizubringen.

Wir kommen nun zu den Arbeiten von Knietsch (Berl. Ber. 1901, S. 4093 ff.), den ausführlichsten und wertvollsten der bisher veröffentlichten. Sie werden durch eine in Fig. 461 (a. f. S.) wiedergegebene Kurventafel verdeutlicht, welche den Verlauf der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen wiedergeben. Es heißt darüber bei Knietsch:

„Betrachten wir zunächst den Reaktionsverlauf bei Anwendung eines Röstgases, in welchem außer Stickstoff ein stöchiometrisches Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff vorhanden ist, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Stromstärke, so sehen wir, daß ein quantitativer Umsatz der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid unter technisch möglichen Bedingungen nicht erreicht wird. Der Verlauf der Reaktion ist durch die Kurven S und S' wiedergegeben, und wir sehen, daß sie je nach der Stromstärke bei 430° ein Maximum von 77 bis 78 Proz. resp. 90 bis 91 Proz. erreichen. Ganz ähnlich verhält sich ein reines Gemisch von Schwefligsäure + Sauerstoff, auch hier ist ein quantitativer Zusatz nicht erreichbar (Kurve S''). Wendet man dagegen ein Gasgemisch an, in welchem der Sauerstoff oder die Schwefligsäure im Überschusse vorhanden sind, so gelingt es durch Massenwirkung des einen

Fig. 461.

Isochroner Verlauf der Reaktion $2\,SO_2 + 3\,O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 + 2\,O_2 + 22600$ cal.



Bestandteils, den anderen fast vollständig aus dem Gasgemisch dadurch zu verdrängen, daß er sich mit dem entsprechenden Anteile des überwiegenden Bestandteils zu Schwefelsäureanhydrid verbindet.

Jeder Schwefelsäurekontaktprozeß wird also um so besser verlaufen, je mehr Sauerstoff im Verhältnis zur Schwefligsäure sich im Gasgemisch befindet, während der Stickstoff sich ganz indifferent bei der Reaktion verhält. Die Formel $SO_2 + O = SO_3$ entspricht demnach nicht den hier obwaltenden Verhältnissen, sie muß vielmehr geschrieben werden:



$$2\,SO_2 + n\,O_2 = 2\,SO_3 + (n-1)\,O_2,$$

wo n zweckmäßig nicht kleiner als $= 2$ sein soll.

Betrachten wir nun das Verhalten eines technischen Röstgases, wie es beim Abrösten von Pyriten erhalten wird und in welchem sich die Schwefligsäure zum Sauerstoff in einem Verhältnisse von ungefähr $2\,SO_2 : 3\,O_2$ befindet, entsprechend einer Zusammensetzung von 7 Vol.-Proz. Schwefligsäure, 10 Vol.-Proz. Sauerstoff und 83 Vol.-Proz. Stickstoff. Lassen wir dieses Gasgemisch durch eine leere, gleichmäßig geheizte Porzellanröhre strömen, so sehen wir, daß auch schon hier bei gewissen Temperaturen eine, wenn auch geringe, Bildung von Schwefelsäureanhydrid eintritt. Das Resultat dieses Versuches ist durch die Kurve P in Fig. 461 graphisch dargestellt.

Als weiteren Versuch füllen wir das Porzellanrohr mit einer Platinkontaktsubstanz, z. B. platiniertem Asbest[1]), und durchschreiten nun alle in Betracht kommenden Temperaturen. Schon bei etwas über 200° zeigen sich jetzt die ersten Spuren von Schwefelsäureanhydrid. Mit dem Steigen der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion sehr rasch zu, so daß sich schon bei 380 bis 400° nahezu alle schweflige Säure in Schwefelsäureanhydrid übergeführt vorfindet. Von 400 bis 430° bleibt alsdann der quantitative Verlauf annähernd gleich, indem etwa 98 bis 99 Proz. Umsatz erreicht werden können, alsdann aber tritt ein deutlich sichtbarer Zerfall des Schwefelsäureanhydrids in seine Komponenten ein, die Kurve fällt wieder, wenn auch nicht so steil, wie sie vorher angestiegen war. Bei 700 bis 750° werden nur noch etwa 60 Proz. bis die Hälfte der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid übergeführt, und bei etwa 900 bis 1000° erreicht die Kurve den Nullpunkt, bei welchem überhaupt eine Reaktion zwischen Schwefligsäure und Sauerstoff nicht mehr nachweisbar ist.

Wiederholen wir nun diesen Versuch unter genau den gleichen Verhältnissen, aber unter Anwendung kleinerer Mengen Kontaktsubstanz, oder, was dasselbe ist, mit größeren Stromstärken, so erhalten wir eine Kurvenschaar 2, 3, 4, 5, 6, deren linkes und rechtes Kurvenbild ein ganz verschiedenes Aussehen zeigt. Während nämlich die Kurven des Bildungsprozesses von Schwefelsäureanhydrid bis zu ihren höchsten Punkten in gewissen Abständen einander an-

---

[1]) Zu einem derartigen Versuch nimmt man zweckmäßig so viel 5 bis 10 Proz. Platin enthaltenden Asbest, daß etwa $^1/_2$ g Platin in der zweiten Hälfte des Rohres vorhanden ist, während der erste Teil leer bleibt und zur Vorheizung der Gase dient.

nähernd parallel laufen, genauer betrachtet aber etwas divergieren, was auf einen gemeinsamen Anfangspunkt schließen läßt, konvergieren die Kurven auf der Zersetzungsseite und vereinigen sich schließlich alle bei ungefähr der gleichen Temperatur, zwischen 900 bis 1000°, dem Nullpunkt der Reaktion.

Verfolgen wir nun die höchsten Punkte der Bildungskurven, so beobachten wir eine eigentümliche Bewegung der Maxima der Kurven mit fallenden Platinmengen in Richtung der steigenden Temperatur, sowie ein gleichzeitiges starkes Abnehmen der höchsten erreichbaren prozentischen Bildung von Schwefelsäureanhydrid. Verbindet man diese Maxima durch eine Kurve, so strebt dieselbe auf der linken Seite asymptotisch nach dem theoretisch möglichen Umsatz von 100 Proz., während die rechte Seite auf einen Punkt in der Nähe von 600° gerichtet ist.

Das nahe Zusammenrücken der Kurven auf der Zersetzungsseite erweckt nun die Vermutung, daß der Zerfall des Schwefelsäureanhydrids immer mehr von der angewandten Kontaktsubstanz unabhängig wird und sich zu einer reinen Funktion der Temperatur ausbildet. Die Richtigkeit einer solchen Annahme ließ sich nun sehr einfach durch eine Wiederholung des Versuches unter Weglassung des Platins prüfen, jedoch muß hierzu das Gasgemisch vorher in den Zustand der nahezu völligen Umwandlung der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid vor Beginn des Versuches gesetzt werden. Dieser Versuch wurde ausgeführt, ergab aber ein sehr überraschendes Resultat. Es wurde nämlich die Kurve *D* erhalten, welche, wie wir sehen, um mehrere 100° nach rechts verschoben ist und erst bei 800 bis 900° stark abfällt, ohne jedoch den Nullpunkt bei den zur Verfügung stehenden Temperaturen (1100 bis 1200°) völlig zu erreichen. Das einmal gebildete Schwefelsäureanhydrid erweist sich also bei Abwesenheit von Kontaktsubstanzen als gegen hohe Temperaturen sehr beständig.

Aber es liegt hier ein labiles Gleichgewicht vor, welches sich beim Hinzutritt irgend einer Kontaktsubstanz alsbald ändert und der stabilen Gleichgewichtslage zustrebt. Die Kurve *E* zeigt diese Beeinflussung, die in der allmählichen Annäherung der Kurve *D* an *A* besteht, indem der gleiche Versuch unter Verwendung einer mit Porzellanscherben angefüllten Röhre in gleicher Weise wie bei Kurve *D* wiederholt wurde. Es erinnern diese Erscheinungen an diejenigen der Überschmelzung und des Siedeverzugs. Porzellan und andere Körper erwiesen sich also bei diesen Temperaturen als ähnliche Katalysatoren wie das Platin. Immerhin bleibt es aber außerordentlich bemerkenswert, daß bei den hier angewandten hohen Temperaturen der hellen Rotglut derartige starke Verzögerungen in der glatten Erreichung des stabilen Gleichgewichtes noch vorhanden sein können."

Bodenstein (Chem.-Ztg. 1902, S. 1077) bemerkt zu den oben angeführten Beobachtungen von Knietsch, wonach bei Anwendung von Porzellanscherbenkontakt die Reaktion lange nicht so schnell wie bei Platin geht, aber in entsprechendem Maße das gebildete SO_3 im Kontakt mit Porzellan auch viel langsamer zerfällt, daß dies gar nichts Überraschendes habe, und daß es sich in vollkommener Übereinstimmung mit den Gesetzen der Thermodynamik befinde.

Knietsch fährt nun weiter fort: „Wie wir vorhin gesehen haben, ist die Bildungsreaktion der Kurven 1, 2, 3, 4 von der Zeitdauer der Berührung des Gases mit der Kontaktsubstanz abhängig. Wir haben nun ein sehr geeignetes Mittel, uns über die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion eine klare Vorstellung zu machen, wenn wir den Verlauf bei verschiedener Zeitdauer isotherm konstruieren, wobei wir auf der X-Achse die Zeitdauer, oder was dasselbe ist, die Platinmenge, auf der Y-Achse wiederum die in Schwefelsäureanhydrid übergeführte Menge Schwefligsäure auftragen.

Auf diese Weise erhalten wir ein Kurvenbild, Fig. 462 (a. f. S.) aus welchem wir sofort z. B. entnehmen können, welche Zeit oder welche Menge Platin bei einer bestimmten Temperatur zu einem bestimmten Umsatze von Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid erforderlich ist. Der Verlauf der Kurven lehrt uns ferner, daß diese bei Null beginnen und parallel zur X-Achse asymptotisch verlaufen, indem sie dem der Temperatur entsprechenden Maximum zustreben. Wir sehen weiter, daß die Kurven mit steigender Temperatur und mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure sich immer stärker krümmen, sich aber dabei immer mehr von dem vollkommenen Umsatze entfernen. Schließlich wird die Anfangsgeschwindigkeit so groß, daß der Beginn der Kurven bei höheren Temperaturen mit der Y-Achse fast zusammenfällt. Das erste Auftreffen der Röstgase auf die Kontaktmasse muß also mit einer sehr heftigen Reaktion verbunden sein, und es tritt alsdann die schon erwähnte starke Selbsterhitzung der ersten Anteile der Kontaktmasse ein, welche je nach der Art der Außenkühlung sich eventuell bis zur sichtbaren Glut steigern kann.

Aus dem Verlauf der Kurven folgt ferner, daß bei der früher allgemein angewandten Glühtemperatur der Kontaktöfen die Erzielung eines quantitativen Verlaufs der Reaktion schon aus diesem Grunde nicht möglich war, und daß es nur das Schwefeltrioxyd selbst ist, das eine stark verzögernde Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausübt.

Als das wichtige Resultat dieser Versuche haben wir also eine Linie der stabilen Gleichgewichte erhalten, die das ganze Temperaturgebiet in 2 Tle. teilt. Das Gebiet unterhalb 200° und oberhalb 900 bis 1000° kann im technischen Sinne als reaktionslos bezeichnet werden; zwischen 200° und 450° vollzieht sich vorwiegend die Bildungsreaktion, während von hier ab die Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids mit sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit zur Geltung kommt.

Aus diesen Tatsachen können nun auch wichtige technische Schlüsse gezogen werden. Denn, wenn auch die Grenzlinie *A* nur für ein bestimmtes technisches Gasgemisch ermittelt worden ist, so werden doch die verschiedenen, praktisch in Frage kommenden Fälle kaum einen allzu großen Einfluß auf die Lage dieses stabilen Gleichgewichtes ausüben können.

Es ist nun klar, daß diese Grenzlinie von der Art des Kontaktmittels, theoretisch und praktisch genommen, unabhängig sein muß, woraus folgt, daß nur diejenigen Kontaktsubstanzen im stande sein werden, in einer Operation einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaktion herbeizuführen, die bei den Temperaturen der Bildungszone, also unter etwa 450°, ihre höchste Wirksamkeit

Fig. 462.

Isothermer Verlauf der Reaktion $2\,SO_2 + 3\,O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 + 2\,O_2$

Reaktionsgeschwindigkeit

Umsatz in Prozenten

Platinmengen oder Zeitdauer

besitzen. Alle Kontaktsubstanzen, die erst jenseits dieser Temperatur ihre maximale Kraft entfalten, werden niemals die Reaktion zu einem quantitativen Ergebnisse zu führen vermögen, auch wenn sie noch so lange mit den Gasen in Kontakt bleiben würden.

Bis heute aber gibt es nur eine Kontaktsubstanz, welche die genannten Bedingungen erfüllt, und das ist das Platin, welches auch durch kein anderes Metall der Platingruppe mit auch nur annähernd gleichem Erfolge ersetzt werden kann."

Soweit Knietsch. Die letzte Schlußfolgerung desselben wird dadurch bestätigt, daß notorisch durch Eisenoxyd als Katalysator im Fabrikbetriebe nur eine Umwandlung von 60 bis 66^0 erreicht wird und die weitere Umwandlung in SO_3 durch Überleiten über Platinkontaktsubstanz erreicht werden muß. Die Theorie der Kontaktwirkung des Eisenoxyds ist schon auf S. 837 u. 906 berührt worden. Die Fabriken, welche es im großen anwenden, haben ihre Ergebnisse nicht publiziert, aber im Laboratorium des Verfassers ist darüber folgendes ermittelt worden.

Ich habe (mit Pollitt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1105) gezeigt, daß bei Eisenoxyd als Kontaktsubstanz die Verdünnung der Gase bis 2 Vol-Proz. SO_2 herunter keinen merkbaren schädlichen Einfluß hat; daß aber sowohl das Gasgemisch, wie auch die Kontaktsubstanz trocken sein müssen (vergl. oben S. 909). Die physikalische Beschaffenheit des Eisenoxyds ist von großem Einfluß. Eine Beimischung von Kupferoxyd ist günstig, und ebenso ein gewisser Gehalt an Arsen (also ganz anders als beim Platin). Bei den damals angewendeten Versuchsbedingungen lag das Optimum der Kontaktwirkung bei 600 bis 620^0.

Weitere Beiträge zur Theorie der Platinkontaktwirkung finden sich in den S. 950 ff. folgenden Originalmitteilungen von Dr. C. Krauß, von den Farbwerken in Höchst. Hier sei nur bemerkt, daß diese (in den englischen Patenten von 1901 niedergelegten) Ausführungen von Brode in der schon im 7. Kapitel, S. 682 auszüglich erwähnten Abhandlung (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1081) gleichfalls berührt und für sehr wesentlich anerkannt werden. An dieser Stelle sei nur folgendes aus Brodes Abhandlung hervorgehoben. Man hat bisher keinen Katalysator gefunden, der unter 200^0 überhaupt irgend eine merkliche Bildung von SO_3 herbeiführt. Auch zwischen 400 und 500^0 vermag einzig fein verteiltes Platin dies mit einer Geschwindigkeit zu tun, die technische Anwendung gestattet. Bei 400^0 beginnt aber die Gegenreaktion, durch die das SO_3 wieder zerfällt, und ist bei 1000^0 fast quantitativ. Während also die Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht (bei 500^0 ist sie für Platin 200 mal größer als bei 400^0), so verschiebt sich das Gleichgewicht dabei zu Ungunsten des zu gewinnenden Produktes. Die Technik kann aber aus Rücksicht auf die Geschwindigkeit nicht bei einer Temperatur arbeiten, bei der die Reaktion vollständig wird. Um nun möglichst quantitativen Umsatz in kurzer Zeit zu erzielen, muß man die Konsequenzen aus dem Massenwirkungsgesetze ziehen; d. h. man muß entweder die Konzentration des verschwindenden Stoffes erhöhen, oder diejenige des entstehenden Stoffes vermindern. Das erstere kann man nicht beliebig tun; das Schwefeldioxyd ist gegeben, und man kann nur die Menge des Sauerstoffs erhöhen; das D. R.-P. Nr. 108 446 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (vergl. später)

hat in der Tat zuerst auf empirischem Wege erkannt, daß eine Verdünnung der Röstgase mit Luft bis zu 2 oder 3 Mol.-Proz. SO_2 günstig wirkt. Weiter kann man aber aus praktischen Rücksichten nicht gehen, und auch theoretisch würde die Ausbeute dann nur sehr wenig gesteigert werden, solange man mit Luft, nicht mit reinem Sauerstoff arbeiten muß. Der Ausbeutekoeffizient ist nämlich der Quadratwurzel des Sauerstoffgehaltes proportional, steigt also nur auf das Doppelte, wenn die Sauerstoffkonzentration auf das Vierfache steigt. Man muß also nach der anderen Richtung vorgehen, d. h. man muß die Konzentration des entstehenden Stoffes, des Schwefeltrioxyds, vermindern, indem man ihn irgendwie, kontinuierlich oder successive, aus dem Reaktionsgemisch wegnimmt; denn wird das Gleichgewicht immer wieder gestört, so tritt wieder Reaktion ein, und wir können schließlich auch bei ungünstiger Gleichgewichtslage alles SO_2 in SO_3 umwandeln. Man braucht deshalb nicht bei dem Temperaturoptimum, für die Platinkatalyse also 450°, zu arbeiten, sondern kann bei Anwendung jenes Verfahrens bedeutend darüber gehen und dadurch in gleicher Zeit mit denselben Apparaten viel mehr Produkt erzielen, sowie auch statt des teueren Platins mit billigen, erst bei höheren Temperaturen wirksamen Kontaktsubstanzen arbeiten. Man wird den ersten Umsatz bei hohen Temperaturen und entsprechenden Geschwindigkeiten vor sich gehen lassen, und wenn für diese eine Gleichgewichtslage erreicht ist, auf tiefere übergehen, um die Ausbeute zu vervollkommnen.

Interessante Betrachtungen über die Bedingungen, welche jede Kontaktmasse erfüllen muß, sind auch von Keppeler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 809) angestellt worden. Außer der Eigenschaft, zwei Oxydationsstufen zu bilden, deren höhere bei bestimmter Temperatur durch SO_2 reduziert, und deren niedere bei derselben Temperatur durch Sauerstoff momentan oxydiert wird[1]), kommt noch eine weitere Eigenschaft in Betracht, in erster Linie bei den Körpern, welche Sulfate bilden, wie dem Eisenoxyd. Beim Erhitzen der Sulfate beginnen die Sulfate bei einer bestimmten Temperatur Molekel von SO_3 auszustoßen, und die Neigung dazu steigt mit der Temperatur. An jedem bestimmten Punkte werden SO_3-Molekel so lange entweichen, bis der SO_3-Dampf in dem Raume über dem Sulfat dieselbe Spannung hat, wie diejenige, mit der sich das SO_3 von dem Metalloxyd abzutrennen trachtet, so daß Gleichgewicht eintritt. Bei Zutritt neuer Molekel von SO_3 von außen wird mehr Sulfat entstehen, und ebenso wird umgekehrt bei Zutritt einer an SO_3 ärmeren Atmosphäre das Sulfat wieder SO_3 abgeben, und bei Fortsetzung dieses Vorganges wird schließlich nur Oxyd zurückbleiben. Man braucht also gar nicht bei einer Temperatur zu arbeiten, bei der die Zersetzung des Sulfates eine vollkommene, also die Zersetzungsspannung gleich einer Atmosphäre ist; man kann vielmehr Anhydrid über ein Metall oder Metalloxyd hinweg führen, wenn nur der Partialdruck seines Dampfes geringer ist als die Zersetzungsspannung des Sulfates bei jener Temperatur. Mit der Verdünnung des Röstgases tritt also eine Verminderung

---

[1]) Auch bei Platin trifft dies zu; vergl. den S. 907 angeführten Aufsatz von Engler und Wöhler.

der Temperatur ein, bei der eine Einwirkung des SO_3-Dampfes auf die Kontaktmasse stattfindet. Arbeitet man z. B. mit einem Röstgase, das 8 Proz. SO_3-Dampf liefern kann, so genügt eine Temperatur, bei der die vom Sulfat ausgestoßenen SO_3-Dämpfe eine Spannung von 0,08 Atmosphären haben, die weit unter der Temperatur liegt, bei der eine vollkommene Dissoziation des Sulfates eintritt.

Zu alledem kommt dann natürlich die von Knietsch ausführlich behandelte Dissoziation des SO_3 selbst hinzu.

Für trockenes Ferrisulfat fand Keppeler, daß seine SO_3-Spannung bei 400° noch nicht merklich ist und erst bei 500° bestimmbar wird. Weit über diesen Punkt brauche man wohl nicht hinauszugehen, wenn man mit sehr verdünnten Röstgasen (2 bis 3 Proz. SO_2) arbeitet, weil dann die zur Sulfatbildung nötige Temperatur bedeutend sinkt; ferner wirkt dann der große Sauerstoff nützlich im Sinne des Massenwirkungsgesetzes, und schließlich verteilt sich die Reaktionswärme auf größere Masse, so daß nur eine geringe Temperatursteigerung eintritt.

Herr Dr. Brode hat die Güte gehabt, mir folgende Rechnungen über die Maximalausbeuten bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid für dieses Werk zur Verfügung zu stellen, die auf den von Knietsch mittels Platinasbest erhaltenen und graphisch dargestellten Resultaten (Ber. 34, 4098) beruhen. Man ersieht, daß er bei Temperaturen über 450° den Gleichgewichtszustand für $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ erreicht hatte, da die Ausbeute nach längerer Zeit oder bei Anwendung von mehr Kontaktmasse sich nicht änderte. Für die niedrigeren Temperaturen war das Gleichgewicht noch nicht erreicht, da die Ausbeuten hier noch allmählich stiegen.

Da Knietsch von Gasen mit 7 Vol.-Proz. SO_2, 10 O_2, 83 N_2 ausging, so können wir für die Temperaturen von 450° an die Gleichgewichtskonstante nach der bekannten Formel berechnen.

In der folgenden Tabelle stehen in Spalte II die von Knietsch gefundenen Ausbeuten (abgelesen aus den Kurven), in III das sich daraus ergebende Verhältnis $[SO_3] : [SO_2]$, in IV, V, VI die Konzentrationen der einzelnen Gase in der Gleichgewichtslage, ausgedrückt in Volum-Prozenten, ebenso wie die Konstante.

I Temperatur	II Ausbeute $\frac{100\,SO_3}{SO_3+SO_2}$ Proz.	III $\frac{SO_3}{SO_2}$	IV SO_3 Vol.-Proz.	V SO_2 Vol.-Proz.	VI O_2 Vol.-Proz.	VII konstant
450°	98	49	6,86	0,14	6,6	364
500°	95	19	6,65	0,35	6,7	54
600°	80	4	5,60	1,4	7,2	2,2
700°	58	1,4	4,13	2,87	7,9	0,25
800°	35	0,54	2,45	4,55	8,8	0,033
900°	15	0,18	1,05	5,95	9,5	0,0034

Mit Hilfe der nunmehr ermittelten Gleichgewichtskonstante können wir die Ausbeuten berechnen, die unter gegebenen Bedingungen der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration in maximo, d. h. wenn der Gleichgewichtszustand wirklich erreicht ist, erhalten werden können. Dieser Zustand ist von der Kontaktsubstanz unabhängig. (Van't Hoff, Vorlesung. Chem. Dyn. 1, 211.)

Für jede Temperatur gilt die Beziehung $\sqrt{K[O_2]} = \frac{[SO_3]}{[SO_2]}$. Daraus ergibt sich die Ausbeute in Prozenten:

$$\frac{100\,[SO_3]}{[SO_3] + [SO_2]} = \frac{100\sqrt{K[O_2]}}{1 + \sqrt{K[O_2]}}.$$

Die folgende Tabelle zeigt in I die in Ludwigshafen mit technischen Röstgasen von 7 Vol.-Proz. SO_2, 10 Proz. O_2, 83 Proz. N_2 experimentell erhaltenen Resultate, in II die für großen Luftüberschuß, bei einer Sauerstoffkonzentration im Gleichgewicht = 16 Vol.-Proz. berechneten Ausbeuten, in III die aus einem Gemenge von 7 Vol.-Proz. SO_2 und 93 Proz. reinem Sauerstoff (O_2 Konzentration im Gleichgewicht etwa 90 Proz.) in maximo erhaltbaren Ausbeuten.

Temperatur	I Technische Röstgase		II Röstgase mit Luftüberschuß		III Verbrennung von Schwefel mit reinem Sauerstoff	
	$\frac{SO_3}{SO_2}$	Ausbeute Proz.	$\frac{SO_3}{SO_2}$	Ausbeute Proz.	$\frac{SO_3}{SO_2}$	Ausbeute Proz.
450°	48	98	76	98,7	181	99,5
500°	19	95	29,3	96,7	70	98,6
600°	4	80	5,8	86	14	93
700°	1,4	59	2,0	67	4,7	81
800°	0,54	35	0,73	42	1,7	63
900°	0,18	15	0,23	19	0,55	36

Gegenwärtiger Stand der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren.

Heutigentages stehen eine ganze Anzahl von verschiedenen Kontaktverfahren im Betrieb, von denen einige so geheim gehalten werden, daß ich nicht in der Lage bin, irgend welche Mitteilungen darüber machen zu können. Hierher gehört u. a. das in der Fabrik von Chapman, Messel und Co. zu Silvertown, das von der United Alkali Company in einer oder mehreren ihrer englischen Fabriken und das von der Tentelewschen Chemischen Fabrik zu St. Petersburg ausgeübte Verfahren.

Die mir bekannt gewordenen Verfahren lassen sich in zwei Klassen teilen, nämlich A solche, bei denen die Bleikammern ganz in Fortfall kommen, B solche,

bei denen der Kontaktprozeß durch Umwandlung der Restgase in Bleikammern auf dem älteren Wege ergänzt wird.

Zur Klasse A gehört das System der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, dasjenige der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst, das Verfahren der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Grillo und dasjenige des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim.

Zur Klasse B gehört das Verfahren der Muldenerhütte bei Freiberg und dasjenige von Dr. Hermann Rabe. (Das letztere soll auch ohne Bleikammern ausführbar sein, ist aber jedenfalls in fast sämtlichen bisher ausgeführten Anlagen mit Bleikammern verbunden.)

I. Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

Die Patentschriften für dieses, von Dr. R. Knietsch ausgearbeitete Verfahren sind folgende:

Deutsche Patente: Nr. 113932 vom 3. Juni 1898 (vollständig abgedruckt in Fischers Jahresber. für 1900, S. 301). Nr. 113933 vom 22. Juli 1898 (Fischer, a. a. O., S. 310). Nr. 119059 vom 23. Juli 1898 (Fischer 1901, S. 415). Nr. 131871 vom 26. Februar 1901. Nr. 133247 vom 23. Dezember 1900. Nr. 133713 vom 23. Juli 1898. Nr. 133933 vom 27. Februar 1901. Nr. 140353 vom 24. März 1901.

Englische Patente: Nr. 15947, 15948, 15949, 15950, alle vom 21. Juli 1898. Nr. 1904 vom 28. Januar 1901. Nr. 6828 und 6929 vom 1. April 1901. Nr. 10729 vom 23. Mai 1901.

U. S. Patent von Knietsch: Nr. 690062 vom 31. Dezember 1901.

Das Folgende ist größtenteils dem Vortrage entnommen, den Dr. R. Knietsch am 19. Oktober 1901 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten hat und der in deren Berichten für 1901, **34**, 4069 ff. abgedruckt ist. Es sind jedoch auch aus den Patentschriften durch [] kenntlich gemachte Ergänzungen dazu gegeben, während sonst die eigenen Worte von Knietsch gebraucht werden. Die außerordentliche Bedeutung seiner Arbeiten für die Theorie und Praxis des Kontaktverfahrens wird dadurch am besten nachgewiesen werden, und eine ausführliche Wiedergabe jenes Vortrages ist umsomehr am Platze, als dieser Vortrag ein Dokument von bleibendem historischen Werte darstellt.

Die Lösung des Problems, Röstgase vollkommen durch Kontaktwirkung in Schwefelsäure überzuführen, galt zu jener Zeit (d. i. um 1888) nach allem, was man hierüber praktisch und theoretisch wußte, als aussichtslos. Als Knietsch dennoch in der Badischen Anilin- und Sodafabrik an diese Aufgabe herantrat, waren es hauptsächlich theoretische Betrachtungen, welche die Möglichkeit der Erreichung des großen Zieles als nicht aussichtslos erscheinen ließen.

Bekanntlich enthalten die den Kammerprozeß verlassenden Gase immer noch 6 Vol.-Proz. Sauerstoff. Ein solcher Überschuß an Sauerstoff mußte bei gleichbleibendem Röstverfahren natürlich auch bei jedem mit Röstgasen arbeitenden Kontaktverfahren vorhanden sein, und es war nicht verständlich, warum trotz eines solchen Überwiegens des Sauerstoffs die Reaktion nicht quantitativ verlaufen sollte. Diese Frage wurde experimentell mit absichtlich stark verdünnten Gasen geprüft, indem reine schweflige Säure mit Luft stark verdünnt wurde, und es konnte festgestellt werden, daß ein vollkommener Stillstand der Reaktion unter gewissen Umständen erst sehr nahe dem quantitativen Umsatze erfolgte. Es zeigte sich überraschenderweise, daß eine noch so starke Verdünnung mit Luft fast gar keinen Einfluß auf die Überführung der vorhandenen Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid ausübte, ja es schien sogar, daß diese sich in dem Maße steigerte, als durch die Verdünnung das relative Verhältnis zwischen Sauerstoff und schwefliger Säure zu Gunsten des Sauerstoffs in dem Gasgemische verschoben wurde. Hieraus folgte, daß die bisherige Anschauung, wonach verdünnende Gase auf den Verlauf des Kontaktprozesses ungünstig einwirken sollten, einer kritischen Nachprüfung bedurfte.

Die Versuche wurden nunmehr auf die Verhältnisse der Praxis, nämlich auf Röstgase selbst, übertragen. Zu diesem Zwecke wurden Röstgase durch eine lange bleierne Leitung direkt vom Kiesofen in das Laboratorium geleitet, wobei die Bleileitung wie ein langer Flugstaubkanal wirkte und das Röstgas möglichst von allen mechanischen Verunreinigungen, wie Asche, Flugstaub u. s. w., befreite. Außerdem wurden die Gase noch durch mehrere Flaschen mit Schwefelsäure gesogen, bevor sie in das die Kontaktmasse enthaltende Rohr eintraten. Das Resultat war ein nicht wenig erfreuliches, indem auf diesem Wege fast ebenso günstige Resultate erhalten wurden, als vorher mit einer künstlichen Gasmischung.

Eine Verminderung der Kontaktwirkung konnte bei diesen Versuchen, obgleich sie mit der gleichen Kontaktmasse über mehrere Tage sich erstreckten, nicht beobachtet werden, sodaß die Hoffnung tatsächlich berechtigt erschien, auf diese leicht ausführbare Weise Schwefelsäure direkt aus den Röstgasen nahezu quantitativ erzeugen zu können. Es wurden deshalb die Versuche nunmehr in den großen Maßstab übertragen. Hier aber stellte es sich nun bald heraus, daß die Wirksamkeit der Kontaktmasse nach längerem Gebrauch nicht Stand hielt und schließlich ganz erlosch. Das Resultat blieb das gleiche, als die Röstgase nicht nur genau so wie bei den Versuchen im Laboratorium in langen Kanälen abgekühlt und wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen wurden, sondern außerdem noch trockne Koks- und Asbestfilter passierten und somit als so rein, wie technisch möglich, anzusehen waren. Die Versuche im großen Maßstabe mußten deshalb als gescheitert betrachtet werden.

Wenngleich durch diese unvermuteten Mißerfolge die Zuversicht auf ein Gelingen stark erschüttert war, so wurden doch weitere Laboratoriumsuntersuchungen angestellt, um den Grund des langsamen, aber scheinbar unaufhaltsamen Rückganges der Kontaktwirkung klarzustellen.

Bei diesen Versuchen wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß es Substanzen gibt, welche schon in äußerst geringer Menge die katalytische Wirkung des Platins in außerordentlich hohem Maße zu beeinträchtigen im stande sind. Zu diesen Substanzen gehört in erster Linie das Arsen, sowie Quecksilber und Phosphor[1]), während Antimon, Wismut, Blei, Eisen, Zink und sonstige bei dem Röstprozeß noch in Frage kommende Substanzen nur insofern schädlich wirkten, als sie, in großer Menge zugeführt, naturgemäß die Kontaktmasse mechanisch einhüllten und verstopften. Die schädliche Wirkung des Arseniks allein erwies sich z. B. als so groß, daß hiervon schon 1 bis 2 Proz. des in der Kontaktmasse enthaltenen Platins genügten, um sie gänzlich unwirksam zu machen. Durch diese Untersuchungen war also unumstößlich festgestellt worden, daß es in der Tat Körper gibt, die eine spezifische, man möchte fast sagen, „giftartige" Wirkung auf den Kontaktprozeß auszuüben vermögen. Es fragte sich daher, ob in den verwendeten Röstgasen trotz der oben beschriebenen Reinigung etwa dennoch derartige Körper enthalten waren. In der Tat konnte festgestellt werden, daß der in ihnen befindliche, nicht niederschlagbare, weißliche Nebel von Schwefelsäure in der Hauptsache noch Arsenik enthielt.

Wenn nun durch diese Erkenntnis der Grund der Mißerfolge auch einigermaßen aufgeklärt erschien, so war doch andererseits kein Mittel zur Abhilfe bekannt. Denn zu jener Zeit galt die völlige Niederschlagung der weißlichen Nebel, des sogenannten Hüttenrauches, nach Ansicht der hervorragendsten Sachverständigen als technisch unmöglich (vergl. Schnabels Hüttenkunde 1890, S. 500).

Obgleich somit die Aussichten auf ein schließliches Gelingen nach so langen, mühevollen Arbeiten sehr gering geworden waren, so wurde doch, nachdem einmal die schädlichen Ursachen erkannt waren, mit frischen Kräften an die Lösung der neuen Aufgabe herangetreten, die Röstgase von allen Verunreinigungen vollständig zu befreien, so daß schließlich nur ein Gemisch von absolut reinen Gasen, nämlich von schwefliger Säure, Sauerstoff und Stickstoff, übrig bleiben mußte.

Mit einem enormen Aufwande von Zeit, Mühe, Kosten und Geduld wurden Versuche an Versuche gereiht, um dieses große Ziel zu erreichen, und es kann wohl ohne Überhebung gesagt werden, daß es eine der schwierigsten Aufgaben der fortschreitenden Industrie gewesen ist, die gelöst werden mußte, um die bekannte Revolution in der Schwefelsäureindustrie zu ermöglichen. Es würde zu weit führen, in die Einzelheiten der Versuche näher einzugehen. Erforderte es doch auch nach Einführung in den Großbetrieb immer noch mehrjähriger angestrengter Tätigkeit, bis auch hier die sichere Reinigung der Röstgase als gelungen zu betrachten war. Die Schwierigkeit der Aufgabe lag hauptsächlich darin, daß es sich fortwährend um einen aufreibenden Kampf mit einem sozusagen unsichtbaren Feinde handelte, und daß jeder Fehlgriff sich mit einer dauernden Schädigung der ganzen Betriebsanlage in Bezug auf die

---

[1]) Bei genauerer Untersuchung der schädlichen Wirkung des Phosphors stellte es sich später heraus, daß auch diese nur auf einen Arsengehalt zurückzuführen ist.

Ausbeute rächte. Das Resultat [1]) dieser Arbeiten war, daß es in der Tat möglich ist, die Röstgase von allen ihren Verunreinigungen vollkommen zu befreien, wenn sie nach geeigneter Behandlung und Abkühlung einer systematisch fortgesetzten innigen Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure unterworfen werden. Diese ist fortzuführen, bis die optische und chemische Untersuchung der Gase ihre vollkommene Reinheit von allen schädlichen Beimengungen ergibt. Wie diese innige Berührung mit den reinigenden Flüssigkeiten erreicht wird, ist für den schließlichen Erfolg gleichgiltig. So wurden intensive Waschungen und nasse Filtration für sich oder in Kombination mit gleichem Erfolg angewandt. Nur einige der Schwierigkeiten, die bei der Einführung der Gasreinigung in den Großbetrieb auftraten, seien besonders erwähnt.

Für das gute Gelingen hatte es sich als zweckmäßig herausgestellt, die Gase langsam abzukühlen. Es ist nämlich eine höchst merkwürdige und noch nicht zureichend erklärte Erscheinung, daß die Schwefelsäurenebel der Röstgase weit schwieriger niederschlagbar sind, wenn sie rasch, als wenn sie langsam gekühlt werden (vergl. S. 890).

Zu letzterem Zweck bedurfte man nun langer, eiserner, durch Luft kühlbarer Leitungen. Nach dem damaligen Stande der Kenntnisse konnten solche auch keine schädliche Einwirkung auf den Kontaktprozeß ausüben, denn die in den Röstgasen enthaltene Schwefelsäure hat bei Anwendung trockener Kiese eine Konzentration von über 90 Proz. Schwefelsäure, so daß ein Angriff des Eisens höchstens unter Entwickelung von Schwefligsäure zu erwarten war, welche an sich dem Prozeß nicht schädlich sein konnte.

Trotzdem nun die Röstgase vollkommen von mechanischen Verunreinigungen befreit waren, so daß die optische Probe, die zu jener Zeit allein noch als genügend betrachtet wurde, auch nicht im entferntesten die Gegenwart einer Verunreinigung verriet — die Gase wurden sogar, damit man ganz sicher ging, durch nasse, nach Art der Filterpressen konstruierte Stofffilter filtriert —, so stellte es sich doch heraus, daß die Kontaktmassen zwar sehr langsam, z. B. erst nach Wochen oder Monaten, aber mit unfehlbarer Sicherheit ihre Wirksamkeit verminderten. Erst nach langen und schwierigen Arbeiten, und nachdem die Gegenwart von Arsen trotz anscheinend völliger Entfernung desselben durch den genannten Reinigungsprozeß durch Untersuchung des unwirksam gewordenen Platinasbestes mit Sicherheit konstatiert war, gelangte man zu der Vermutung, daß die Ursache all dieser Störungen auf die Einwirkungsprodukte der sich in den eisernen Kühlleitungen in geringer Menge kondensierenden Schwefelsäure zurückzuführen sei, und es wurde immer sicherer, daß sich hier ein arsenhaltiges Gas, wahrscheinlich Arsenwasserstoff, gebildet haben mußte.

Es wurde nun durch zweckentsprechende Einrichtungen dafür gesorgt, daß die sich kondensierende Schwefelsäure nicht mehr die eisernen Teile der Vorkühlung treffen konnte, und von dieser Zeit an blieben die Kontaktöfen in ihrer Wirksamkeit unverändert. Es muß also bei der Einwirkung der konzen-

[1]) D. R.-P. Nr. 113933, 22. Juli 1898.

trierten Schwefelsäure auf Eisen entgegen der bisherigen Anschauung zum Teil doch Wasserstoff entwickelt werden, denn nur hierdurch kann Arsenwasserstoff entstehen.

Hiermit endete wohl der zäheste Kampf, der bei der Einführung des neuen Schwefelsäureverfahrens in den Großbetrieb überhaupt geführt worden ist. Doch dieser Kampf war noch nicht der letzte. Bei der Übertragung des Verfahrens in einen noch größeren Maßstab stellten sich von neuem Störungen in der Gasreinigung ein, deren Ursachen fast ebenso rätselhaft und nicht vorhersehbar waren, als die vorhin genannten.

Bei voller Ausnützung der Kiesöfen traten Nebelbildungen auf, die jedem Versuche, sie niederzuschlagen, spotteten. Ihr Grund wurde schließlich nach langem Suchen in sehr geringen Mengen Nebel von unverbranntem Schwefel gefunden. Dieser Schwefel erwies sich ähnlich wie rasch abgekühlter Schwefelsäurenebel als nur außerordentlich schwer niederschlagbar. Wie aber sollte Schwefel schädlich wirken, da er doch im Kontaktapparate einfach zu schwefliger Säure und Schwefeltrioxyd verbrennen mußte? Die Erklärung besteht darin, daß der Schwefelnebel sich wiederum als arsenhaltig erwies. Auch er mußte deshalb unbedingt entfernt werden.

Ein radikales Mittel hierzu wurde schließlich in einer gehörigen Mischung der noch heißen Röstgase gefunden, so daß die Verbrennung auch der letzten Spuren Schwefel gesichert war. Diese Mischung wird am zweckmäßigsten durch Einblasen von Wasserdampf vorgenommen, was noch weitere nicht minder wichtige Vorteile im Gefolge hat. Es wird nämlich die in den Gasen vorhandene gasförmige, hochprozentige Schwefelsäure verdünnt, wodurch sie sich weder in den Vorkühlungen kondensiert und diese alsdann auch nicht mehr unter Bildung von Arsenwasserstoff angreift, noch auch die bleiernen Hauptkühlungen infolge ihrer geringen Konzentration bei ihrer Verflüssigung zerstört. Außerdem wird hierdurch die Bildung harter Flugstaubkrusten in den Kanälen und Kühlanlagen verhindert, die sonst leicht zu Verstopfungen Anlaß geben.

[Nach D. R.-P. Nr. 113933 besteht dieses Reinigungsverfahren wesentlich darin, daß man die heißen Gase unter Vermeidung der Bildung von Arsenwasserstoff abkühlt und einem besonders intensiven Waschprozesse bis zu der, durch besondere Endreaktion zu kontrollierenden, völligen Entfernung der staub-, nebel- und gasförmigen, schädlichen Stoffe unterwirft. Diese intensive Waschung kann dadurch erfolgen, daß man an Stelle des Kaminzuges Maschinenkraft zur zwangsläufigen Bewegung der Gase verwendet, und sie entweder zwingt, eine Reihe von Flüssigkeitswiderständen zu überwinden, oder dadurch, daß man gleichfalls mittels Maschinenkraft die Waschflüssigkeit in heftige Bewegung setzt und die Gase darüber leitet. — Die zweckmäßigste Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens besteht in der Reinigung der Gase durch Durchmischen, Behandeln mit Wasserdampf, Kühlen in vorbesprochener Weise und intensives Waschen mit Wasser oder Schwefelsäure bis zur erwähnten Endreaktion. Vor der Einführung der Gase in den Kontaktapparat werden sie dann, wenn erforderlich, wieder getrocknet und vorgeheizt. Schließlich werden die Gase durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Ehe sie in den Kontaktapparat über-

gehen, werden sie einer optischen und chemischen Untersuchung unterworfen. Die erstere besteht darin, daß man eine mehrere Meter lange Gasschicht betrachtet, die am hinteren Ende beleuchtet ist, um sich zu überzeugen, daß sie von Staub und Nebel frei ist. Die chemische Untersuchung geschieht dadurch, daß man das Gas 24 Stunden lang durch Wasser streichen läßt und die Flüssigkeit dann durch die *Marshsche* Probe auf Arsen prüft.]

Knietsch kommt nun zu dem weiteren für den Kontaktprozeß wichtigen Prinzipe, der *Entfernung der überschüssigen und schädlichen Reaktionswärme*.

Wie bekannt, ist der chemische Verlauf des Kontaktprozesses exothermisch und wird durch die Formel:



$$SO_2 + O = SO_3 + 22\,600 \text{ kal.}$$

ausgedrückt.

Dieser großen Wärmeentwickelung wurde nun bisher in der Technik der rauchenden Schwefelsäure nur geringe Beachtung geschenkt. Zwar findet sich in *Lunges* Handbuch der Sodaindustrie ein Hinweis auf ein Verfahren, das darin bestehen soll, ein Gemisch von reiner *schwefliger* Säure und Luft nur auf die für den Kontaktprozeß erforderlichen Temperaturen zu erhitzen und alsdann in einem nicht mehr weiter zu heizenden, sondern nur vor Abkühlung *möglichst zu schützenden* Kontaktapparat zu leiten, der ähnlich einem *Deacon*-Chlorapparat mit platinierten Tonkugeln gefüllt war. Aber hier handelte es sich um ein höchst konzentriertes Gasgemisch, das etwa 25 Vol.-Proz. schweflige Säure enthielt, und es konnten hieraus Schlüsse auf die Verhältnisse bei drei- bis viermal schwächeren Röstgasen nicht gezogen werden. Es wurde im Gegenteil allgemein für notwendig erachtet, die Kontaktapparate bei Anwendung gewöhnlicher Gasgemische nicht etwa nur vor Abkühlung zu schützen, sondern sie direkt auf *Rotglut zu heizen*.

Demgemäß waren die in Ludwigshafen anfänglich konstruierten Kontaktapparate mit entsprechenden Heizvorrichtungen versehen. Zur Ersparnis von teuerem Platinasbest wurden vertikale, nicht zu weite Kontaktrohre angewendet, da es sich gezeigt hatte, daß in solchen Rohren der Platinasbest mit größerer Sicherheit gleichmäßig verteilt werden konnte als dies bei weiteren, horizontal liegenden Rohren oder Kesseln der Fall war. Somit bestand der Kontaktofen aus einem Bündel enger, in der unteren Hälfte mit Kontaktsubstanz gefüllter eiserner Rohre, wie es durch beistehende, der Patentschrift entnommene Zeichnung (Fig. 463) dargestellt ist.

Als nun dieser Ofen in der üblichen Weise bei schwacher Rotglut in Betrieb gesetzt wurde, ergab sich die höchst überraschende Beobachtung, daß nicht nur die Ausbeuten stiegen, sondern daß auch die Stärke des Gasstromes ganz wesentlich erhöht werden konnte, wenn an Stelle *heißer* Heizgase der unteren Heizung *kalte* Luft zwischen die Rohre eingeführt und dadurch die Ofentemperatur wesentlich herabgesetzt wurde. Durch diesen Versuch war der Weg [1]) zu einem rationellen Betrieb der Kontaktöfen gezeigt, denn es war gerade das

[1]) D. R.-P. Nr. 113 932, 3. Juni 1898.

Gegenteil der seitherigen Arbeitsweise als das Richtige erkannt worden. Die Öfen mußten in regulierbarer Weise abgekühlt werden, wenn sie das Maximum an quantitativem Umsatz und an Leistungsfähigkeit erreichen sollten.

Das Arbeiten an einem solchen Ofen geschah nun in der Weise, daß bei Beginn des Betriebes der kalte Ofen zunächst mit beiden Heizungen h und h'

Fig. 463.

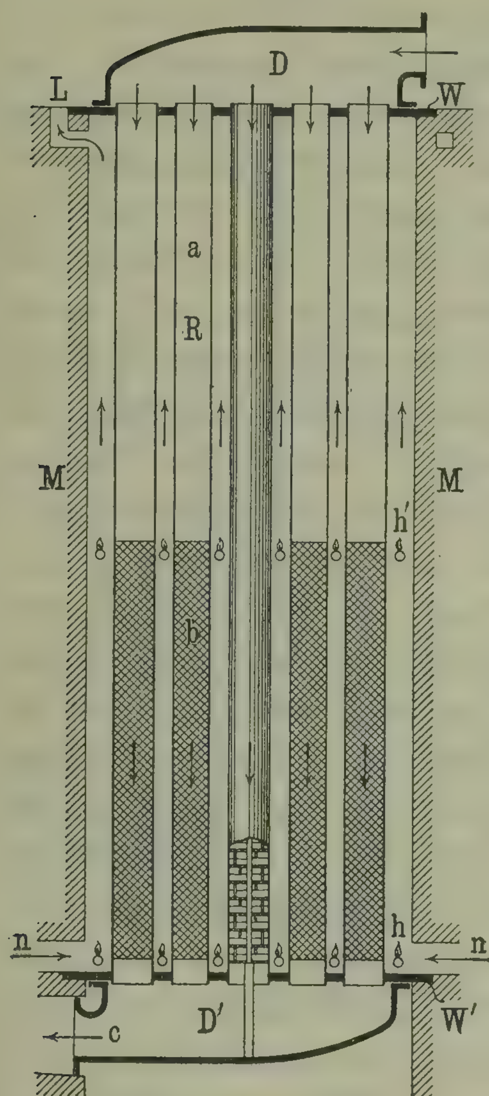
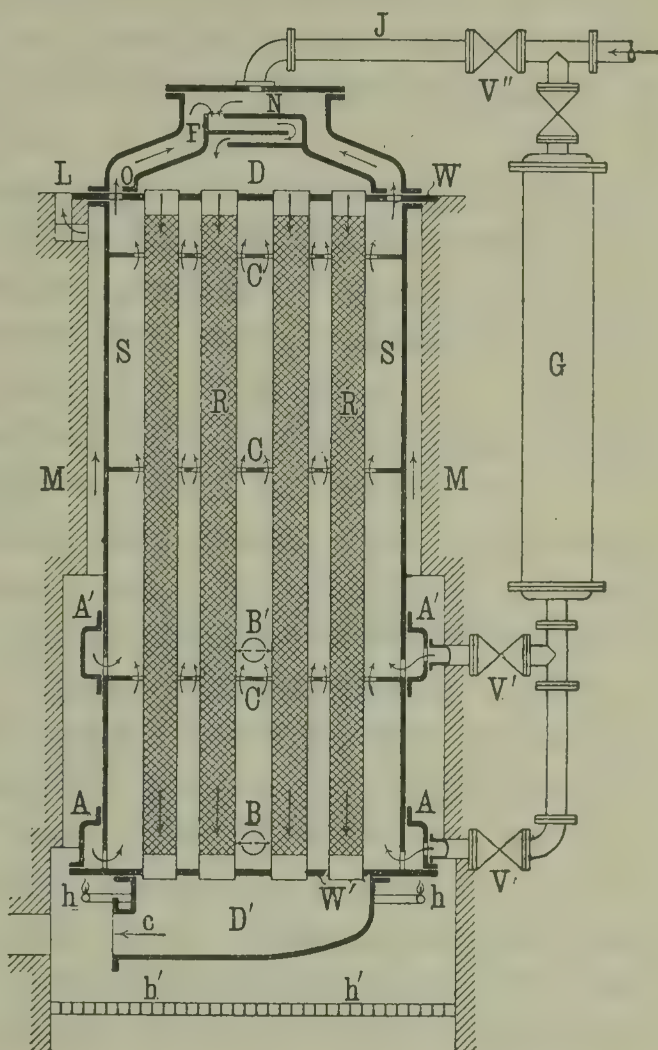


Fig. 464.



angeheizt wurde. Sobald aber der Ofen in Betrieb gesetzt war, wurde die untere Heizung h gelöscht und kalte Luft an der Kontaktmasse vorbeigeleitet, so daß einerseits eine Kühlung derselben bewirkt wurde und andererseits durch den aufsteigenden, heiß gewordenen Luftstrom eine Vorheizung der zuströmenden kalten Gase erfolgte, welche nur noch durch die Heizung h' vervollständigt zu werden brauchte. Wie der Augenschein zeigte [1]), gerieten hierbei nur mehr die obersten Schichten der Kontaktmasse in gelindes Glühen, und es stellte sich mit dem Fortschreiten der Gase ein für die Vollendung der Reaktion günstigster Temperaturzustand ein. Die hier vorgeführte, einfache, technische Arbeitsweise und die Ofenkonstruktion hat sich Jahre hindurch bewährt; sie gestattet zudem durch direkte Beobachtung des Rohrbündels den Temperaturzustand auch ohne Pyrometer zu verfolgen.

---

[1]) Es waren in der Mauer M eine Anzahl Schaulöcher angebracht, die nicht gezeichnet sind.

Weitere Studien ergaben, daß die Wärmemenge, die dem Kontaktprozeß ohne Schaden entzogen werden konnte, so bedeutend war, daß es möglich erschien, die Röstgase selbst als kühlendes Gas zu verwenden, und hierdurch die überschüssige Reaktionswärme direkt zur Vorheizung der kalten Röstgase nutzbar zu machen. Auf diese Weise entstand der in dem deutschen Patent in verschiedenen Variationen beschriebene Apparat, wie er z. B. durch die Fig. 506 charakterisiert ist.

[Aus dem Patente sei hier eine genauere Beschreibung der Fig. 464 (S. 925) eingeschaltet, die als Beispiel einer der Ausführungsformen gegeben ist. In einer Mauerung MM ist ein Rohr S angebracht, das zwischen den Rohrwänden W und W' Rohre RR enthält, die durch die Deckel D und D' miteinander verbunden sind. Der Apparat wird zur Inbetriebsetzung durch irgend eine Feuerung bei hh', deren Heizgase durch die Kanäle L abziehen können, auf die Reaktionstemperatur gebracht. Das zu verarbeitende Kiesofengas streicht zuerst durch den Wärmeregulator G, dann durch die Ventile VV' in die Gaskammern AA', welche das zuströmende Gas im ganzen Umfange des Rohres S dem Apparate zuführen, sowie ferner durch die den Apparat diametral durchsetzenden Röhren BB', welche seitliche, der Länge der zugehörigen Kreissehnen entsprechend verschieden große Löcher haben, aus denen das Gas auch innerhalb des Rohrkörpers zu gleichmäßiger Verteilung gelangt. Damit das kühlende Gas auf seinem weiteren Wege die Stromrichtung beibehält und möglichst nahe an die zu kühlende Kontaktmasse herangeführt wird, bringt man außerdem noch in nicht zu großen Abständen eine Anzahl Zwischenwände C an, die den Raum in S derart abschließen, daß den Gasen nahe an den Wandungen der Rohre R Spielraum zum Weiterströmen gelassen wird. Weiterhin ist es zweckmäßig, die Gase vor ihrem Eintritt in die Kontaktmasse gehörig zu mischen, um ihre Temperatur auszugleichen. Hierzu dient der Mischapparat N, der über dem Deckel D angebracht ist, so daß das aus OF und J nach D und R strömende Gas gehörig gemischt wird. Die Stromstärke und die Temperatur der kühlenden Gasströme wird zweckmäßig nach den Angaben von Thermometern in den einzelnen Teilen des Apparates, besonders in D und D' geregelt, und zwar so, bis Gasanalysen des ein- und austretenden Gases das günstigste Resultat ergeben.

Die Patentbeschreibung enthält noch eine Anzahl anderer Ausführungsformen desselben Prinzipes. Es wird dort auch an einem konkreten Beispiele gezeigt, wie man verfahren muß, um das möglichst günstige Resultat zu erzielen. Dieses Beispiel ist jedoch nicht anwendbar auf gewöhnliche Kiesofengase, da es mit einem Gase von 12 Vol.-Proz. SO_2 und 12 Proz. O rechnet. Man heizt zunächst den Apparat (Fig. 464) durch die Heizung h' so lange an, bis ein Thermometer im oberen Deckel D etwa 300° anzeigt und läßt nun den ganzen Gasstrom bei A in den Apparat eintreten. Durch fortdauernde Untersuchung der eintretenden und austretenden Gase auf ihren Gehalt an SO_2 stellt man den praktischen Effekt fest und regelt die Temperatur im Inneren des Kontaktapparates dadurch, daß man unter Beobachtung der in D und D' angebrachten Thermometer den kühlenden Gasstrom durch die Ventile VV' und

V'', eventuell unter Zuhilfenahme des Vorheizers G, in seiner Stärke und Eintrittstemperatur so einstellt, daß der günstigste Umsatz von SO_2 zu SO_3 erreicht wird. Bei obigem Beispiel erreicht man dies dadurch, daß man etwa zwei Drittel des gesamten Gasstromes bei A und ein Drittel direkt durch J in D einführt, so daß die durch den Mischraum N gleichmäßig gemachte Temperatur in D etwa 380° beträgt, während das Thermometer in D' etwa 234° anzeigt. In diesem praktischen Falle beträgt der Umsatz 96 bis 98 Proz. des theoretisch möglichen, bei einer Leistung pro Rohr von 40 bis 50 kg SO_3 in 24 Stunden, und kann auf 99 Proz. gesteigert werden, wenn man den Apparat nur teilweise belastet, so daß das Gas längere Zeit mit den Kontaktsubstanzen in Berührung bleiben kann.]

Betrachten wir nun die Wirkungen des Kühlungsverfahrens näher, so finden wir, daß mit ihm wesentlich vier wichtige Vorteile erreicht werden:

1. Eine Überhitzung der Apparate wird vermieden und ein solcher Temperaturzustand erhalten, der die Erzielung der theoretisch möglichen, höchsten Ausbeuten gewährleistet, nämlich solche von 96 bis 98 Proz.

2. Die eisernen Apparate werden durch den kälteren Gang der Reaktion vor dem vorzeitigen Verbrennen geschützt.

3. Die Kontaktmasse wird vor Überhitzung bewahrt und behält jahrelang ihre gleiche Wirksamkeit.

4. Die absolute Leistungsfähigkeit der Kontaktmasse, und somit der Apparate, wird ganz beträchtlich erhöht und an ihre oberste Grenze gebracht, weil immer neue Gasmengen der Kontaktmasse ohne Überhitzung derselben zugeführt werden können, und die Kontaktmasse selbst ferner in einen für ihre größte Leistungsfähigkeit günstigsten Temperaturzustand versetzt wird.

Bei zu heißem Gange des Ofens hat man also nicht mehr, wie früher, nötig, den zu verarbeitenden Gasstrom selbst zu vermindern, sondern man reguliert seine kühlende Wirkung durch Veränderung seiner Menge oder seiner Eintrittstemperatur in den Kühlmantel oder durch entsprechende Wahl der Eintrittsstelle u. s. w.

Ein wesentliches Kennzeichen des neuen Verfahrens ist ferner, daß die Reaktion ohne Überdruck vorgenommen wird. Es sei daran erinnert, daß nach früheren Anschauungen der Einfluß indifferenter Gase den quantitativen Verlauf der Reaktion verhindern sollte, so daß man glaubte, diesen schädlichen Einfluß durch Anwendung stark komprimierter Gase kompensieren zu müssen. Ein solcher Einfluß ist jedoch entweder nicht vorhanden, oder praktisch ohne Belang. Es hat nicht die geringsten Schwierigkeiten, unter richtigen Bedingungen auch ohne Überdruck einen nahezu quantitativen Umsatz von Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid zu erreichen. Diese Tatsache ist aber praktisch von großer Bedeutung; denn, wenn es sich darum handelt, mit dem Kammerverfahren zu konkurrieren, so muß jede größere Ausgabe vermieden werden.

Für einen rationellen Betrieb ist es aber andererseits unerläßlich notwendig, daß das Gas gezwungen wird, die Kontaktmasse selbst zu durchdringen, um mit ihr in innigste Berührung zu kommen. Bei der lockeren Beschaffenheit des Platinasbestes war aber hiermit ein festes Zusammenschieben desselben

unvermeidlich, wodurch wiederum für das Durchdringen der Gase ein großer Widerstand hervorgerufen wurde. Es kam also darauf an, den Druck in der Kontaktmasse auf ein Minimum herabzumindern, ohne jedoch dem Gase einen anderen Weg als durch die Kontaktmasse selbst frei zu lassen, und dabei die Kontaktrohre an ihrer Kühlbarkeit nicht zu hindern. Dies wurde nun durch einen sehr einfachen Apparat erreicht, der in Fig. 505 mit erläutert ist.

Auf perforierten Platten, die auf einem zentralen Rundeisenstab aufgefädelt sind, wird die Kontaktmasse ausgebreitet, und der Druck der einzelnen Schichten aufeinander wird durch eingeschobene kleine Rohrabschnitte oder Stifte aufgehoben, so daß für den Gasstrom nur der Widerstand der lockeren Kontaktmasse selbst in Frage kommt, der aber außerordentlich gering ist, so daß seine Überwindung nur sehr geringe mechanische Kraft erfordert.

Diese Art der Füllung hat auch den großen Vorteil, daß jedes einzelne Rohr auf einen bestimmten, in allen Rohren gleichmäßigen und der Prüfung zugänglichen Druck gebracht werden kann, so daß der ganze Apparat, auch wenn er aus sehr vielen solcher Kontaktrohre besteht, dennoch die absolute Garantie für eine gleichmäßige Gasverteilung und damit günstigsten Reaktionsverlauf bietet.

[Wir geben hier wieder aus der Patentschrift (Deutsch. Pat. Nr. 119 059) näheres über die Ausführung des obigen. In das Kontaktrohr *R* (Fig. 465), wird ein Stab *a* eingestellt, der sich auf den Deckel aufstützt und dazu bestimmt ist, als Leitstange beim Einfüllen der Kontaktmasse zu dienen. Dieses Einfüllen geschieht in der Weise, daß man zunächst über den Stab *a* ein Rohrstück *b* steckt, das bis in das Kontaktrohr hineinragt. Auf dieses Rohrstück *b* läßt man eine durchlöcherte Platte (Blech oder Sieb) *c* fallen und breitet auf dieser so viel Kontaktmasse gleichmäßig aus, daß nicht nur die Durchlochungen der Platte, sondern auch der zwischen der Peripherie der Platte und der inneren Rohrwand notwendigerweise verbleibende offene ringförmige Raum vollständig mit Kontaktmasse überdeckt wird. Ist so der erste Träger der Kontaktmasse mit dieser beschickt, so läßt man über *a* einen kleinen Rohrabschnitt *d* fallen, fügt wieder eine durchlöcherte Platte *c'* darüber, beschickt diese mit Kontaktmasse, fügt wieder einen Rohrabschnitt *d'* nach, und so fort, so viel als Schichten notwendig sind. Man kann auch an Stelle der Rohrabschnitte *d d'* . . . . kleine Dreifüße benutzen, wie dies in Fig. 508 angedeutet ist.

Ein weiteres Patent derselben Firma (Deutsch. Pat. Nr. 133 871, Engl. Pat. Nr. 6828, 1901) beschreibt die Bildung eines „Trägers", an Stelle von Asbest, durch die gegenseitige Wirkung eines innigen Gemisches eines Oxyds oder Hydrates eines fixen Alkalis, einer alkalischen Erde, einer Erde oder eines Metalles oder von Salzen derselben mit einer flüchtigen Säure (HCl, CO_2, Essigsäure), mit einem Salze einer flüchtigen Base, wie Ammoniak, und einer schwerer flüchtigen Säure, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, bei passender Temperatur. Bei solchen Temperaturen findet eine Doppelzersetzung statt und die Dämpfe des sich dabei bildenden flüchtigen Salzes teilen bei ihrem Entweichen dem zurückbleibenden nicht flüchtigen Salze einen hohen Grad von Porosität mit. Das Platin kann man der Masse vor oder nach dem Erhitzen

zusetzen. Als Beispiele werden angeführt: 1. Gleiche Gewichtsteile Mangankarbonat und Ammonphosphat; 2. 315 Tle. kristallisiertes Barythydrat ($Ba(OH)_2$, $8H_2O$) werden geschmolzen, bis das Wasser entfernt ist und nach dem Abkühlen mit 88 Gew.-Tln. Ammoniumphosphat verrieben und erhitzt; 3. 1 Tl. kristallisiertes Chlorcalcium geschmolzen und mit 1 Tl. Ammoniumsulfat gemischt; 4. 107 Tle. Eisenhydroxyd und 132 Tle. Ammonphosphat.

Nach einem englischen Patente der Badischen Anilinfabrik vom 22. Juni 1901, Nr. 12781 (Franz. Pat. vom 28. Juni 1901, Nr. 312228) kann man 50 bis 70 Proz. des Platins dadurch ersparen, daß man den Kontaktprozeß in zwei Stadien teilt und zwischen diesen hinein das im ersten Stadium gebildete SO_3 absorbiert. Wenn man alles auf einmal abmacht, so wird z. B. bei einer totalen Umwandlung von 97 Proz. SO_3 schon von den ersten 15 Proz. des

Fig. 465.

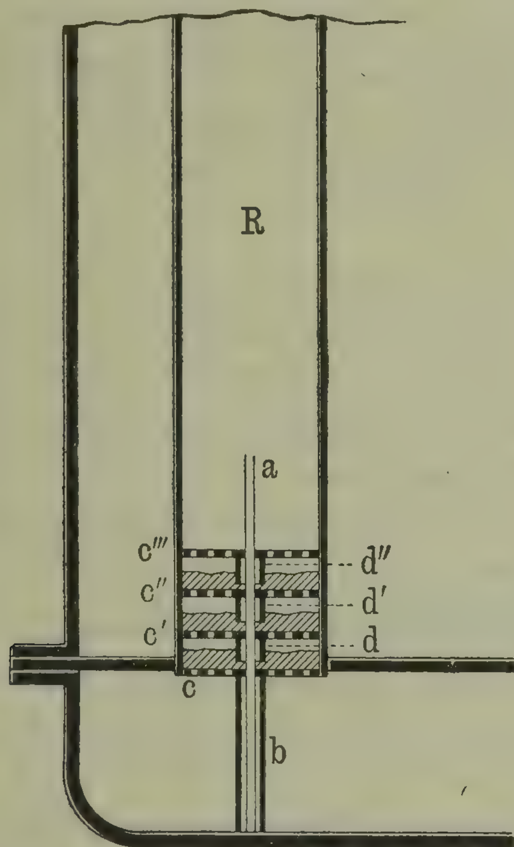
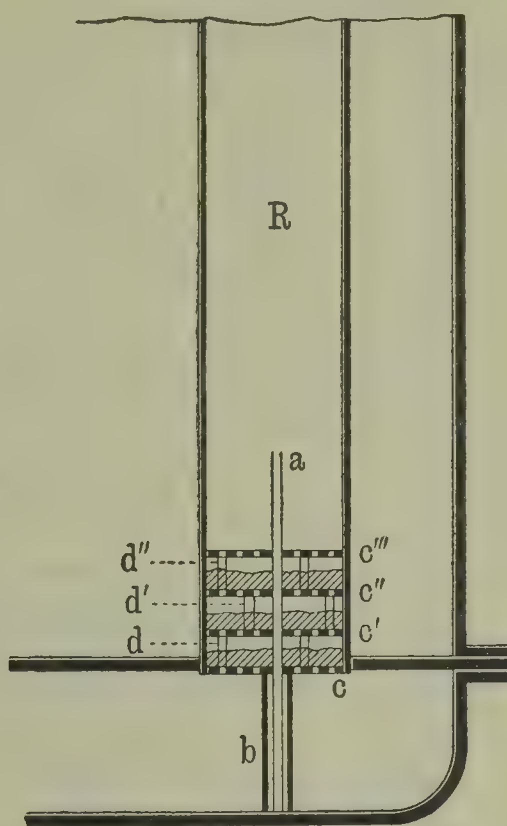


Fig. 466.



Platins 80 Proz. der Umwandlung besorgt, während die übrigen 17 Proz. SO_3 noch 85 Proz. des Platins beanspruchen. Wenn man aber nach Umwandlung der 80 Proz. SO_2 in SO_3 durch 15 Tle. Platin das SO_3 wegnimmt, und die übrigen Gase von neuem durch den Platinkontakt führt, so geht die Reaktion mit derselben Geschwindigkeit wie vorher, es wird also von weiteren 15 Tln. Platin eine Umwandlung von $20 \times \frac{80}{100} = 16$ Proz., im ganzen somit von 30 Tln. Platin eine solche von $80 + 16 = 96$ Proz. des SO_3 erreicht, statt vorher 97 Proz. mit 100 Tln. Platin. In derselben Weise kann man von 86 Proz. Umwandlung in der ersten Phase auf 98 Proz., oder von 90 Proz. in der ersten Phase auf 99 Proz. Gesamtumwandlung steigen.]

Wir kommen nun zu der Frage nach dem besten Verfahren der **Absorption** des in den Gasen enthaltenen Schwefeltrioxyds.

Bekanntlich besitzt das Schwefeltrioxyd eine viel größere Verwandtschaft zu Wasser als zu konzentrierter Schwefelsäure, was durch die Wärmetönung zahlenmäßig zum Ausdruck kommt. Bei der Verbindung von 1 kg Schwefelsäureanhydrid mit viel Wasser werden etwa 500 Kal. frei, während bei dem Lösen von 1 kg Schwefelsäureanhydrid in viel Schwefelsäure von 66° Bé. nur etwa 300 Kal. entwickelt werden. Das Natürlichste wäre also, eine Reihe Absorptionsapparate hintereinander aufzustellen, in welchen die absorbierende Schwefelsäure in Richtung des Gasstromes in ihrer Konzentration in der Weise abnimmt, daß in das letzte Gefäß Wasser resp. Kammersäure oder eine andere verdünnte Schwefelsäure einfließen, und aus dem ersten Gefäße rauchende Säure oder Schwefelsäure einer üblichen Handelskonzentration ausfließen würde.

Eine solche Arbeitsweise führt nun aber entgegen aller Wahrscheinlichkeit nicht zur höchsten Leistungsfähigkeit. Es bietet vielmehr große Schwierigkeiten, das Schwefelsäureanhydrid vollkommen in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu absorbieren, denn es verlassen dann immer noch beträchtliche Mengen eines schwer niederschlagbaren weißlichen Nebels die Apparate, so daß Verluste [und Belästigung der Nachbarschaft] entstehen.

Es hat sich nun gezeigt, daß es eine ganz eng begrenzte Konzentration der Schwefelsäure gibt, welche im stande ist, das Schwefelsäureanhydrid momentan und vollkommen zu absorbieren, nämlich diejenige zwischen 97 und 99 Proz. Schwefelsäure. [Wir haben diese besondere Eigenschaft, sowie die anderen bemerkenswerten Eigentümlichkeiten jener Konzentration schon S. 146 nach den Angaben von Knietsch beschrieben, und dort auch Sackurs Versuch einer Erklärung der von Knietsch beobachteten Tatsachen gegeben[1]).]

Die absorbierende Kraft dieser Säurekonzentration ist nun derartig heftig, daß es gelingt, einen starken Gasstrom in einem einzigen Apparat vollkommen von seinem Gehalte an Schwefelsäureanhydrid zu befreien, vorausgesetzt aber, daß die Säurekonzentration durch einen kontinuierlichen Zulauf von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und einen kontinuierlichen Ablauf des gebildeten Überschusses an Schwefelsäure stets auf dieser gleichen Höhe von 97 bis 99° gehalten wird[2]).

Zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure muß man alsdann noch ein oder mehrere Absorptionsgefäße vorschalten. Hierbei treten nun wieder höchst bemerkenswerte Erscheinungen auf. Eignen sich nämlich zur Darstellung hydratischer Schwefelsäure gußeiserne Gefäße, die gegenüber der genannten Konzentration sehr haltbar sind, so ist Gußeisen bei allen rauchenden Säuren nicht mit Vorteil anwendbar, indem es zwar wenig angegriffen, dafür aber, was schlimmer ist, zersprengt wird (vergl. S. 175).

---

[1]) Knietsch selbst (direkte Mitteilung) erklärt die größte Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure von 97 bis 99 Proz. als zusammenhängend mit ihrer größten Dichte und ihrer geringsten Dampfspannung; denn unter dieser Konzentration gehen Dämpfe von H_2SO_4, darüber solche von SO_3 fort.

[2]) D. R.-P. Nr. 133 933.

Im Gegensatz zu Gußeisen wird Schmiedeisen von schwachen, rauchenden Säuren bis zu Oleum von etwa 27 Proz. Gehalt relativ stark angegriffen.

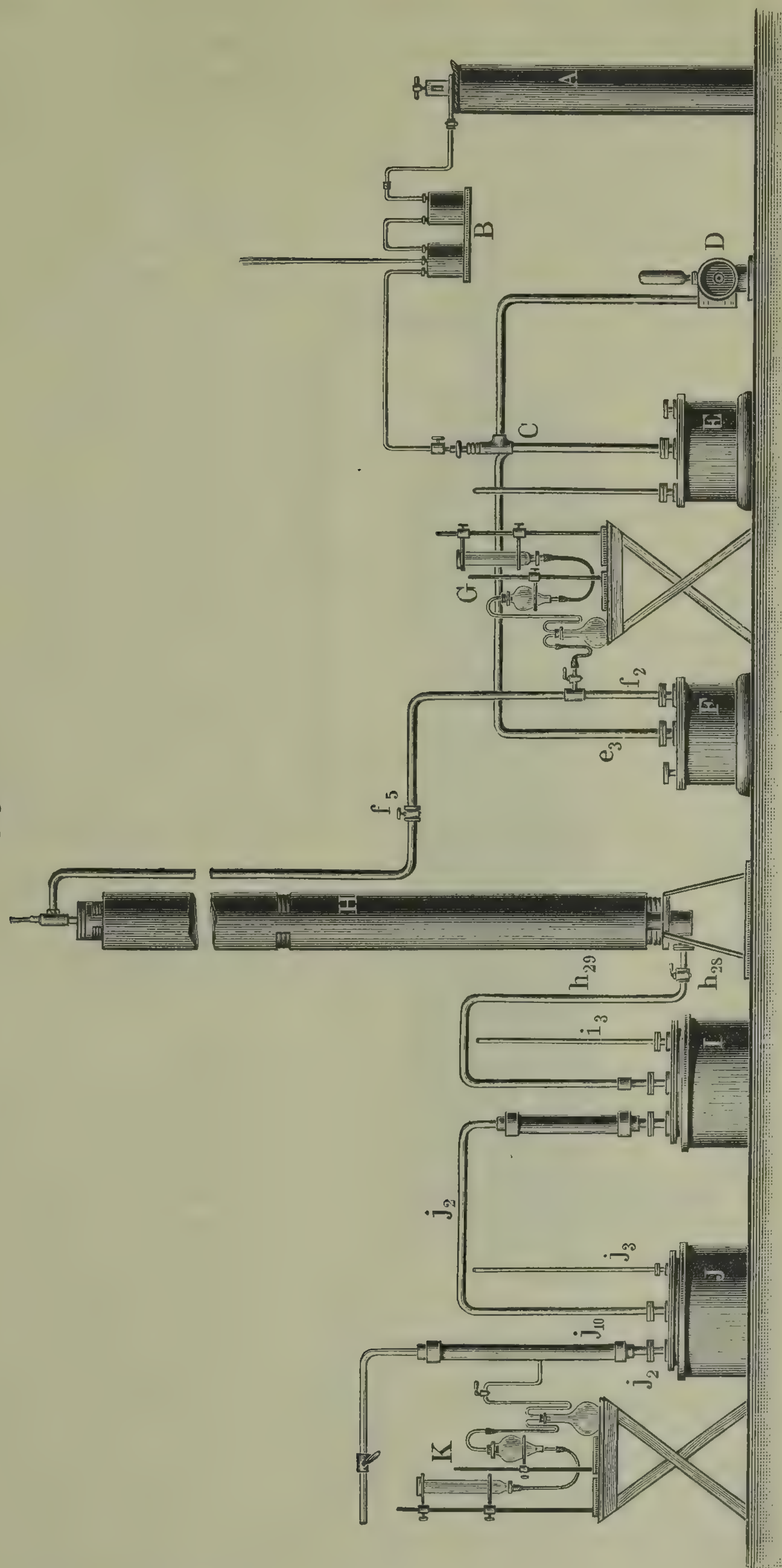
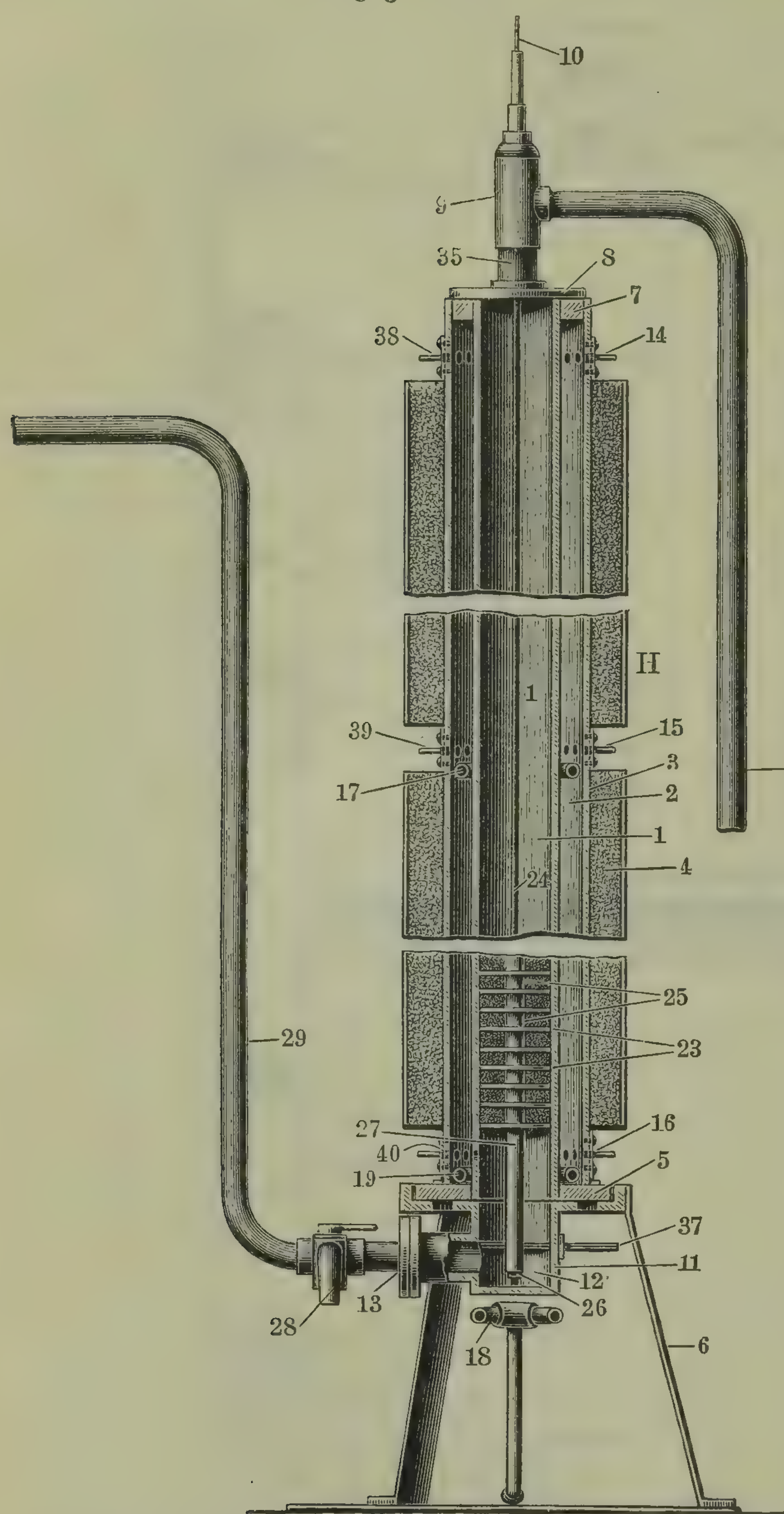


Fig. 467.

Diese Angreifbarkeit findet ihre wissenschaftliche Erklärung offenbar in der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit dieser korrosiven Oleumsorten (S. 146). In

Oleum mit etwa 27 Proz. freiem Schwefelsäureanhydrid wird Schmiedeisen also wieder praktisch vollständig passiv, und es können schmiedeiserne Apparate viele Jahre für die Fabrikation von hochprozentigen Oleumsorten verwendet werden, ohne daß ein wesentlicher Angriff zu bemerken wäre. Auf diese Beobachtungen gründet sich ein Verfahren zur Darstellung fast absolut eisenfreier rauchender Schwefelsäure (D. R.-P. Nr. 133 247; Engl. Pat. Nr. 1904 vom Jahre 1901).

Fig. 468.



[Technisch eisenfreie Säure (d. h. solche, welche nicht über 0,008 Proz. Eisen enthält) wird z. B. für Akkumulatoren und für Fabrikation von reiner schwefelsaurer Tonerde verlangt. Unter gewöhnlichen Umständen kann man eine solche mit eisernen Kontakt- und Absorptionsapparaten nicht erzielen, wohl aber, wenn man wie folgt verfährt. Die zur Absorption des SO_3 bestimmte Säure muß selbst eisenfrei sein und bei der Absorption in Eisengefäßen nie unter 27 Proz. SO_3 kommen. Die SO_3-haltigen Gase müssen von mechanisch mitgeführten Eisenverbindungen durch Filtration, Zugverlangsamung oder Waschen mit gesättigtem Oleum befreit werden. Am besten beginnt man mit solcher (eisenfreier) Säure von 30 bis 40 Proz. SO_3 und läßt einerseits die SO_3-Gase aus dem Kontaktapparate einströmen, andererseits eisenfreie Schwefelsäure von 65 bis 75 Proz. H_2SO_4, beides in dem Maße, daß die überlaufende Austrittssäure zwischen 30 bis 40 Proz. freiem SO_3 bleibt, aber nie unter 30 Proz. fällt. Man kann diese dann ruhig in Eisengefäßen ohne Gefahr einer Verunreinigung mit Eisen transportieren und erst am Gebrauchsorte auf die für Akkumulatoren, Aluminiumsulfat u. dergl. erforderliche Stärke

verdünnen. Man kann auf diesem Wege das Eisen in der Säure auf 0,003 bis 0,001 Proz. herabbringen.]

[Das amerikanische Patent von R. Knietsch, Nr. 692018, vom 28. Januar 1902 (J. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 345), enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen Operationen, wobei die Zeichnungen Fig. 467 bis 470 (a. S. 931, 932 u. 933) natürlich nur einen Versuchsapparat vorstellen. Schwefeldioxyd wird aus dem Vorratsgefäße *A* entnommen und durch die Trockenapparate *B* in den Mischer *C* geleitet, wo sich das Gas mit Luft aus der Pumpe *D* mischt; das Gasgemisch tritt dann in den Wascher *E*, bestehend aus einem Bleigefäße, von dessen Deckel eine unten mit ausgezackten Rändern versehene Glocke herabhängt, die in Schwefelsäure von 66° B. eintaucht; ein Manometer beim Eintritt und ein anderes beim Austritt zeigen die entsprechenden Drucke. Die Gase gehen dann durch den „Abstreifer" (stripper) *F*, der ähnlich wie der Wascher konstruiert ist, aber keine Flüssigkeit als die durch die Gase mitgerissene und dort abgesetzte Schwefelsäure enthält. Dann gehen die Gase in die Kontaktkammer *H* und dann in den Absorptionsapparat *I*, der aus Schmiedeeisen besteht und eine aus demselben Metall bestehende ausgezackte Eintauchglocke besitzt, die in Schwefelsäure von 66° B. eintaucht. Die letztere verwandelt sich hier durch Absorption von SO_3 in rauchende Säure. Das Gefäß *I* ist mit einem Kühlmantel umgeben. Der zweite Absorbierer *J* ist ähnlich konstruiert, aber aus Gußeisen; dieser enthält Schwefelsäure von 58° B., welche, wenn sie durch Absorption des bis dahin gelangenden SO_3 in Säure von 66° umgewandelt worden ist, zur Speisung von *I* verwendet wird. *G* und *K* sind Untersuchungsapparate.

Fig. 469.

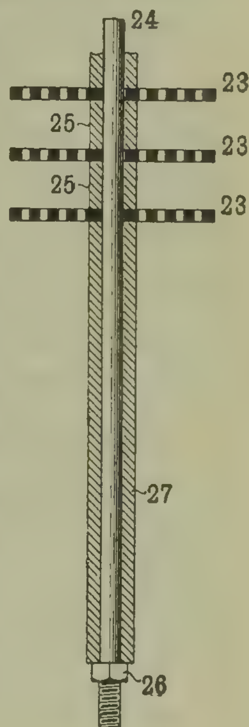
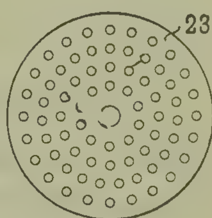


Fig. 470.



Der Kontaktofen *H* ist in Fig. 468 noch besonders gezeichnet. 1 ist eine zentrale, röhrenförmige Kontaktkammer, mit dem Ringmantel 2 und umgeben von Isoliermaterial 4. Das Eisenblechrohr 3, welches den Ringmantel bildet, besitzt Durchbrechungen, welche die Reihen von Zutrittsöffnungen 14, 15, 16 bilden. Jede Reihe hat zwei unabhängige halbkreisförmige Deckel, 38, 39, 40, welche je eine besondere Hälfte der Reihe verschließen, wodurch man den Luftzutritt zur Regulierung der Hitze kontrollieren kann. Die Erwärmung wird durch den Gasbrenner 18 und die Ringbrenner 17 und 19 besorgt. Die mit Glimmer verschlossenen Gucklöcher 22 gestatten die inwendig erreichte Farbe zu beobachten; sie sollte gegenüber dem oberen Teile des Kontaktmaterials dunkle Rotglut sein. Es werden dann Vorschriften zur Regulierung der Temperatur, die bei 10, 14 und 37 beobachtet wird, gegeben. Innerhalb der Kontaktkammer befindet sich die Stange 24, die man von oben nach Wegnahme des Deckels 8 entfernen kann; auf dieser sitzt eine Anzahl von durchlöcherten Platten 23 (Fig. 469 u. 470), die durch Rohrabschnitte 25 voneinander getrennt sind; die unterste Platte wird von der Mutter 26 am Unterende der Stange durch das Rohrstück 27 getrennt gehalten. Wenn man

den Apparat beschicken will, so läßt man dieses unterste Rohrstück der Stange entlang hinuntergleiten, gefolgt von einer Platte, auf der eine gewisse Menge von 10proz. Platinasbest ausgebreitet ist; dann kommt wieder ein Rohrstück und eine Siebplatte u. s. w., bis der Apparat gefüllt ist. Dieser Apparat soll eine durchschnittliche Umwandlung von 95,9 Proz. erreicht haben, wenn man Schwefelsäureanhydrid mit bestimmter Geschwindigkeit aus Gasen von 11,5 Proz. SO_2 machte.

Ein neues Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Deutsch. Pat. Nr. 140 353, Engl. Pat. Nr. 10 729, 23. Mai 1901) beschreibt die Verwendung von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chromoxyd als Träger von Platinschwarz, beispielsweise wie folgt hergestellt. Man tränkt 145 Tle. arsenfreie (dies ist sehr wesentlich!) Schwefelkiesabbrände, auf Erbsengröße zerkleinert und vom Staub abgesiebt, mit 30 Tln. einer Lösung von Platinchlorid, enthaltend 17 g Pt im Liter und trocknet die Masse bei 70°. Wenn man will, kann man das Produkt sofort als Katalysator verwenden oder man kann es auch erst erhitzen. Es ist nicht eine molekulare Mischung von Platin und Metalloxyd, wie mit Hilfe von organischen Faserstoffen (vergl. z. B. Porters Patent, weiter unten) dargestellten Massen, sondern besteht aus oberflächlich mit Platin überzogenen Metalloxydkörnern, wobei die letzteren ihre eigenen katalytischen Eigenschaften beibehalten und das Ganze mindestens so wirksam wie Platinasbest ist, aber die Vorzüge hat, sehr billig zu sein, großen Widerstand gegen chemische und mechanische Einflüsse zu haben und im Kontaktapparat keine Vorsichtsmaßregeln gegen Zusammendrücken zu undurchdringlichen Massen zu erheischen.]

Nach Knietsch betrug die Jahreserzeugung von Schwefelsäureanhydrid zu Ludwigshafen

im Jahre	1888	18 500 Tons
„ „	1894	39 000 „
„ „	1899	89 600 „
„ „	1900	116 000 „

Diese Darstellung sei beschlossen durch folgenden, mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zugekommenen Beitrag, den ich, wie auch die später folgenden Beiträge der verschiedenen Interessenten wörtlich wiedergebe.

„Über die Erfindungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf dem Gebiete der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren und über die Stellung, welche diese Erfindungen in der Geschichte des Kontaktverfahrens überhaupt einnehmen, wurde bereits durch R. Knietsch in einem vor der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage eingehend referiert (vergl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1901, 34, 4079 ff.). Auf Wunsch des Verfassers des vorliegenden Buches möge jene Publikation im folgenden noch durch weitere Mitteilungen ergänzt werden.

Wie alle Fabriken, welche zur Herstellung ihrer Farbstoffe der rauchenden Schwefelsäure bedürfen, so bezogen auch wir ursprünglich dieses Produkt von Gebrüder Starck in Böhmen. Als sodann im Jahre 1875 der epochemachende Vorschlag Winklers bekannt wurde, für die Darstellung rauchender

Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren das durch Zersetzung von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure bei Glühhitze und Absorption des entstandenen Wasserdampfes erhältliche stöchiometrische Gemisch von SO_2 und O zu benutzen und dieses über platinierte Kontaktsubstanzen zu leiten, nahmen wir alsbald dieses Verfahren auf. Die Ausführung desselben im Großbetriebe war jedoch mit so erheblichen Schwierigkeiten verbunden, daß wir zu Versuchen mit Röstgasen übergingen. Diese Versuche, welche auch durch die später wieder aufgegebene Benutzung des uns lizenzierten, von zirka 100 proz. Schwefeldioxyd ausgehenden Schröder-Hänischschen Verfahrens nicht unterbrochen wurden, begannen nach unseren Aufzeichnungen im Jahre 1881.

Die Einführung der Verwendung von Röstgasen beim Kontaktprozeß hatte nun aber eine Reihe von weiteren Problemen im Gefolge, und die anfänglich recht ungünstigen Resultate waren durchaus nicht dazu angetan, besonders große Hoffnungen auf die Erfolge mit Röstgasen zu setzen oder gar daran zu denken, einstmals das Bleikammerverfahren durch das Kontaktverfahren zu verdrängen. Man wäre vielmehr zu jener Zeit schon sehr zufrieden gewesen, wenn es mit Hilfe der Röstgase möglich gewesen wäre, die umständliche und teure Winklersche Methode durch ein einfacheres und billigeres Verfahren zur Herstellung rauchender Säure zu ersetzen. Ein Wendepunkt trat in unseren Arbeiten erst ein, als in unseren Laboratorien von R. Knietsch die in dem genannten Vortrage beschriebenen bahnbrechenden Erfindungen gemacht wurden, die sich auf ganz neue Beobachtungen und Erfahrungen stützen.

Wie in jenem Vortrage mitgeteilt worden ist, beziehen sich diese Erfindungen auf alle Stadien des Kontaktverfahrens, insbesondere auf die Vorbehandlung der Gase (absolute Reinigung), den eigentlichen Kontaktprozeß (Kühlung der Kontaktmasse und Arbeiten ohne Druck, sowie zugehörige Apparate) und auf die Absorption. Der durch diese Erfindungen erreichte, nach dem Stande der Literatur und den Erfahrungen der Technik ganz ungeahnte technische Erfolg ist charakterisiert durch die Möglichkeit, nicht nur rauchende oder gewöhnliche Schwefelsäure weit billiger herzustellen, als dies bisher der Fall war, sondern auch den Bleikammerprozeß durch das Kontaktverfahren schon für die gewöhnliche Kammersäure mit Vorteil zu ersetzen.

Bezüglich der Einzelheiten der Erfindungen können wir uns hier damit begnügen, auf das eingangs erwähnte Referat in den Berichten zu verweisen, woselbst auch die vor diesen Erfindungen vorhandene Literatur und die damals in der Technik herrschenden Anschauungen zusammengefaßt sind [1]). In Ergänzung der dort angegebenen Literatur möchten wir hier nur noch erwähnen, daß vor dem von Clemens Winkler im Jahre 1900 in Hannover gehaltenen Vortrage (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 731 ff.) auch über das Freiberger Verfahren nichts anderes bekannt war als das, was Schnabel in

[1]) Allerdings begegnen wir selbst in Lehrbüchern, welche nach der Veröffentlichung jenes Vortrages erschienen sind, noch teilweise irrtümlichen Vorstellungen über die Grundlage und das Wesen unserer Erfindungen (siehe u. a. die 1903 herausgegebene neueste Auflage von Ferdinand Fischer, Lehrbuch der chemischen Technologie).

seinem Lehrbuch der Allgemeinen Hüttenkunde, 1. Aufl. 1890, S. 516 mitteilt. Es heißt dortselbst:

„Der Hüttenrauch, welcher zur Herstellung von Schwefelsäure geeignet ist, läßt sich auch zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid verwenden, wie es in Freiberg mit einem geringen Teile der dortigen Röstgase geschieht. Man trocknet denselben zuerst, indem man ihn in Türmen aufsteigen läßt, in welchen konzentrierte Schwefelsäure herabrieselt, und leitet ihn dann in geschlossene, erhitzte Gefäße, in welchen sich platinierter Asbest befindet. Durch denselben wird infolge der Kontaktwirkung aus schwefliger Säure und Sauerstoff Schwefelsäureanhydrid gebildet. Der anhydridhaltige Rauch wird nun in Türme geleitet, in welchen konzentrierte Schwefelsäure herunterrieselt und das Anhydrid absorbiert. Aus der erhaltenen Flüssigkeit wird das Anhydrid abdestilliert. Der aus den Absorptionstürmen austretende Rauch enthält noch schweflige Säure und wird mit den zur Schwefelsäurefabrikation bestimmten Röstgasen in Bleikammern geleitet. Die früher angestellten Versuche der Umwandlung der schwefligen Säure des Hüttenrauches in Schwefelsäure durch Kontaktwirkung blieben ergebnislos, bis Winkler das beschriebene Verfahren einführte [1])."

Durch Übertragung unserer Erfindungen in die Großtechnik sind wir nun schon bei Beginn der 90er Jahre in der Lage gewesen, nicht nur mit rauchender, sondern auch mit konzentrierter Schwefelsäure unsere Konkurrenz auf dem inländischen Markte zu überflügeln; aber die Erreichung des nunmehr gesteckten großen Zieles, das neue Verfahren dem Bleikammerverfahren in Bezug auf die Darstellung von gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure überlegen zu machen, bedurfte noch weiterer angespornter Tätigkeit.

In diese Entwickelungsperiode fiel nun aber ein Ereignis, welches uns um einen großen Teil der Früchte unserer langjährigen mühevollen Arbeiten zu bringen drohte und teilweise auch gebracht hat.

Wir erhielten nämlich um diese Zeit von verschiedenen Lieferanten unserer Apparate die Mitteilung, daß von einer holländischen Schwefelsäurefabrik Apparate zur Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren bestellt worden seien, welche nach den eingesandten Zeichnungen teils identisch, teils in wesentlichen Punkten übereinstimmend mit unseren eigenartig konstruierten Schwefelsäureapparaten waren. Es bestand kein Zweifel, daß

---

[1]) Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, daß dieser Passus in ähnlicher Form in der soeben erschienenen 2. Auflage von Schnabels Lehrbuch (1903, S. 584) aufgenommen ist, mit dem Zusatz, daß bei Anwendung dieses Verfahrens höchstens die Hälfte der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure in Anhydrid übergeführt worden sei. Hieran anschließend (S. 585) werden die durch unsere Verfahren (vergl.: „sorgfältige Reinigung der Röstgase von allen bei dem Verfahren schädlichen Beimengungen, zweckmäßige Einrichtung der Kontaktapparate") erzielten Fortschritte besprochen, allerdings ohne Nennung unseres Namens oder unserer Patente, und es wird hierbei die Bemerkung gemacht, die Herstellung von Kammersäure durch das Kontaktverfahren sei teurer als durch den Kammerprozeß. Daß diese Behauptung in der gegebenen allgemeinen Form unzutreffend ist, ergibt sich aus unseren folgenden Ausführungen.

es sich um einen Verrat unserer Fabrikgeheimnisse handelte, und der Verdacht richtete sich sofort auf einen im Spätherbst 1895 von uns entlassenen Schlosser Namens Carl Daub, der bei der Montage unserer neuesten Schwefelsäurefabrik beschäftigt gewesen war. Dieser Verdacht bestätigte sich vollkommen. Es stellte sich nämlich heraus, daß der genannte Schlosser während seiner Anwesenheit in unserer Fabrik unser streng geheimgehaltenes Schwefelsäureverfahren, soweit er hierzu in der Lage war, systematisch ausgekundschaftet, Zeichnungen kopiert hatte u. s. w. In Gemeinschaft mit seinem Bruder, Friedrich Daub, der in der erwähnten holländischen Fabrik als Chemiker tätig war, und der ihm die an die Arbeiter zu richtenden Fragen zurechtgelegt hatte, suchte er nun aus den in widerrechtlicher Weise erlangten Kenntnissen Kapital zu schlagen, wobei ihm sein alsbald nach seinem Weggang von uns erfolgter Eintritt in die gleiche holländische Fabrik sehr zu statten kam. Friedrich Daub versandte nun an alle namhaften Schwefelsäurefabriken des In- und Auslandes Offerten (später inserierte er ganz offen in Fachzeitschriften), in welchen er „sein" Verfahren zum Kauf anbot und als identisch mit dem bei uns ausgeübten bezeichnete. Trotzdem es nun nach Lage der Verhältnisse und insbesondere nach dem Inhalt der Offerten für die meisten Interessenten nicht zweifelhaft sein konnte, daß es sich um einen Verrat von Fabrikgeheimnissen handelte, gingen doch verschiedene Fabriken auf die Offerten ein und erhielten dann in der sich anschließenden Korrespondenz bezw. bei persönlicher Rücksprache unter Hinweis auf die mehrjährige Tätigkeit des Carl Daub in unserer Fabrik und daherstammende „gründlichste" Kenntnis unserer Apparate die beruhigende Versicherung, „die Zeichnungen seien zwar vielleicht nicht auf die nobelste Weise in ihren Besitz gelangt, eine Intervention der Badischen Anilin- und Sodafabrik sei aber nicht zu befürchten" u. s. w. Dabei wurden ihnen mehr oder weniger mit unseren Konstruktionen übereinstimmende Zeichnungen unter dem Siegel der Verschwiegenheit vorgelegt.

Es mag im Rahmen dieses Beitrags entbehrlich erscheinen, der Schritte Erwähnung zu tun, die wir gegen die Brüder Daub und die mit ihnen in Unterhandlung stehenden Firmen unternommen haben. Bemerkt sei nur, daß wir unter anderem auch ein Zirkular an alle interessierten Kreise richteten, durch welches wir eine Anzahl von im Gange befindlicher Verhandlungen zum Abbruch brachten, während allerdings einzelne Fabriken, darunter die obenerwähnte holländische und andere Schwefelsäurefabriken des Auslandes sogar Kaufverträge mit den Brüdern Daub abschlossen und hieraus auch durchaus kein Hehl machten.

Glücklicherweise waren die Kenntnisse, welche die Daubs durch Ausspionierung unserer Verfahren erhalten hatten, nur unvollkommene und teilweise irrtümliche, wohl vorzugsweise dank der Entlassung des Carl Daub vor weiterem Eindringen in unsere Geheimnisse und dank der Vereitelung seiner Absicht, auch später noch brieflich unsere Arbeiter auszuforschen. Immerhin wurden aber die praktischen Erfolge unserer Erfindungen, sowie z. B. das Vorhandensein automatisch arbeitender Öfen und von Reinigungsvorrichtungen für die Gase durch die Daubschen Veruntreuungen bekannt. Schon die Kenntnis

der Tatsache allein, daß es überhaupt ein Verfahren von so eminenter Leistungsfähigkeit gebe, daß es selbst das Bleikammerverfahren zu verdrängen im stande war, mußte jeden aufs höchste anspornen, sich einen Anteil an den neuen Erfindungen zu sichern. Ideen, welche abgelagert, halb oder ganz aufgegeben waren, da man einen praktischen Erfolg von ihnen nicht erhoffte, konnten schleunigst ausgegraben werden, nachdem man erfuhr, daß ein solcher Erfolg doch möglich sei. Jedenfalls begann nunmehr eine wahre Flut von Patentanmeldungen im In- und Auslande. Es konnte also für uns kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß es geboten war, unsere Arbeiten zusammenzufassen und in Patenten niederzulegen. Nachdem wir nun aber die Grunderfindungen bekannt gegeben hatten, erschienen diese post hoc, d. h. nach Erreichung des Erfolgs und Überwindung der größten Schwierigkeiten sehr einleuchtend und einfach, und es wurde wiederum die bei so vielen epochemachenden Erfindungen auftretende Erscheinung beobachtet, daß auch anderen, die weniger glücklich gestrebt hatten, die Schuppen von den Augen fielen. Die Ursachen des Fehlschlagens ihrer eigenen Versuche ebenso wie die Gründe für unsere Erfolge und unsere Verfahren selbst glaubte man nunmehr als „ganz selbstverständlich“ erachten zu dürfen, um so mehr, als mancher Ideen ähnlicher Art wohl gelegentlich erwogen, wenn auch wegen vermeintlicher Hoffnungslosigkeit nicht näher bearbeitet haben mochte.

Demgemäß kehrte in den gegen unsere Patente erhobenen Einsprüchen stets die Behauptung wieder, die dort beschriebenen Verfahren und die ihnen zu Grunde liegenden Beobachtungen und Erfahrungen seien nicht neu und, wenn allenfalls den Verfahren die Neuheit zugestanden werden könne, so seien sie doch zum mindesten „naheliegend und selbstverständlich“ gewesen, was um so unberechtigter erscheint, als schon die Größe des durch unsere Verfahren erzielten anerkannt neuen Erfolges, der bekanntlich von Clemens Winkler als „weltbewegend“ bezeichnet wurde (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 739), von vornherein den Mangel der Neuheit der Erfindung selbst und ihre Selbstverständlichkeit ausschloß.

Was zunächst die vollkommene Reinigung von technischen schweflige Säure enthaltenden Gasgemischen (insbesondere Röstgasen) bis zu dem von uns aufgestellten Kriterium der optischen und chemischen Reinheit betrifft (Patent Nr. 113 933), so war, wie dieses Patent schon feststellt, vor unserer Erfindung weder die Erkenntnis der Notwendigkeit der absoluten Reinheit der Gase bekannt, noch etwa gar die Mittel, um die Reinigung bis zur Vollkommenheit durchzuführen. Die Forderung einer derartigen Reinheit und zur Erreichung derselben dienlichen Mittel konnten um so weniger bekannt sein, als es hierzu erst der Erkenntnis der zudem ganz eigenartigen schädlichen Wirkung einer Reihe von Beimengungen bedurfte, die, wie geringe Mengen Schwefel- und Schwefelsäurenebel, ihrer Natur nach oder, wie Spuren von Arsen, wegen ihrer Flüchtigkeit bei der Temperatur des Kontaktprozesses gar nicht für gefährlich gelten konnten. Vor Auffindung der spezifischen Platinkontaktgifte, wie insbesondere Arsen, und der Tatsache, daß Schwefel- und Schwefelsäurenebel als Träger dieser Kontaktgifte nicht minder schädlich auf die Kontaktmasse wirken,

war gar kein Anlaß vorhanden, auf die völlige Entfernung jener Substanzen Bedacht zu nehmen, und zwar um so weniger, als man glaubte, bei technischen Röstgasen aus Schwefelkies von vornherein auf quantitativ vollständigen Umsatz der schwefligen Säure in SO_3 verzichten zu müssen.

Aber auch von der Erkenntnis der Notwendigkeit jener absoluten Reinigung bis zur Auffindung eines hierzu dienlichen Verfahrens war noch ein großer Schritt. Wenn also sowohl die Notwendigkeit der vollkommenen Reinigung der Gase, als auch die Mittel zu ihrer Durchführung nachträglich von dritter Seite als bekannt bezw. naheliegend bezeichnet worden sind, war man doch vordem in der Reinigung der Röstgase nicht weiter gekommen als bis zur Wegschaffung der groben Verunreinigungen (der größten Menge des Flugstaubes), während die vollkommene Entfernung des Flugstaubes und der in der Hitze dampf-, nebel- und gasförmigen Beimengungen aus technischen Gasen, soweit sie überhaupt angestrebt worden war, nicht erreicht wurde und nach Ansicht der ersten Autoritäten auf diesem Gebiete (Lunge, Winkler Schnabel) direkt als unausführbar galt [1]).

Die uns als bekannt entgegen gehaltene Darstellung von reiner schwefliger Säure aus Röstgasen nach dem Patent Nr. 26 181 (Hänisch und Schröder) hat selbstredend mit unserem Röstgas-Reinigungsverfahren nichts gemein. Denn, abgesehen von dem umständlichen und teuren Weg der Absorption des SO_2 in Wasser und Wiederaustreibung desselben durch Auskochen, liegt einerseits jenem Verfahren gar nicht die Absicht zu Grunde, die Röstgase gerade von jenen damals noch gar nicht als schädlich bekannten Substanzen zu befreien, andererseits wird nach diesem Verfahren, das übrigens nur die Herstellung reiner schwefliger Säure zu anderem Zwecke anstrebt, konzentrierte (annähernd 100 prozentige) schweflige Säure erhalten, die erst wieder mit Sauerstoff bezw. Luft gemischt werden muß, um für den Kontaktprozeß verwendbar zu sein, während bei unserem Verfahren die Röstgase, abgesehen von der — zielbewußten — Entfernung aller Verunreinigungen, in ihrer Zusammensetzung (SO_2, O, N) unverändert bleiben.

Um noch einen anderen öfter wiederkehrenden Einwand zu erwähnen, so sei angeführt, daß auch auf das Döbereinersche Feuerzeug verwiesen wurde, bei welchem die schädliche Wirkung des Arsens auf den Platinschwamm bereits beobachtet worden sei. Man übersah hierbei jedoch nicht nur, daß es sich bei diesem kleinen Apparate überhaupt um einen ganz anderen chemischen Vorgang

---

[1]) Dementsprechend wurde noch kurz vor Einreichung unserer bezüglichen Patentanmeldung ein Patent auf die Herstellung von leicht regenerierbaren Kontaktkörpern (Patent Nr. 102 244 vom 17. Mai 1898 der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie, vormals Wilhelm Grillo in Oberhausen und Dr. Max Schröder in Düsseldorf) mit der Motivierung genommen, „daß die Röstgase auch bei sorgfältiger Reinigung immer noch Flugstaub enthalten, und sich daher die Kontaktkörper im Laufe der Zeit mit schwer durchdringlichen Schichten überziehen, welche ihre Wirksamkeit beeinträchtigen“. Unter diesen Verunreinigungen hatten jedoch die Patentnehmer keineswegs etwa die von uns aufgefundenen spezifischen Kontaktgifte, wie Arsen verstanden, dessen Schädlichkeit für die Kontaktmasse die genannte Firma sogar noch nach dem Bekanntwerden unserer Erfindungen direkt bestritt.

als beim Kontaktprozeß handelt, sondern auch, daß im ersteren Falle das Platin sich von der Lufttemperatur bis zur Entzündungstemperatur des Wasserstoffs erhitzen soll, während die Anforderungen an die Temperatur der Kontaktmasse und der Reaktionsgase beim Kontaktprozeß gänzlich andere sind. Analogieschlüsse führen eben auf diesem Gebiet nicht weit; so verhält sich das derselben Gruppe wie Platin angehörige Palladium bezüglich Wasserstoff ähnlich wie jenes, dagegen ist es zur Vereinigung von SO_2 und O praktisch überhaupt nicht verwendbar.

Zu unserer Genugtuung schloß sich das Kaiserliche Patentamt unter Zurückweisung sämtlicher Einsprüche in beiden Instanzen unseren Ausführungen bezüglich der Neuheit unseres Verfahrens und der demselben zu Grunde liegenden Beobachtungen vollkommen an und erteilte uns das auf das Reinigungsverfahren nachgesuchte Patent uneingeschränkt.

Nach Feststellung der Neuheit unserer grundlegenden Beobachtungen und der von uns aufgefundenen Mittel war es selbstverständlich, daß auch andere ähnliche Mittel den gleichen Zweck zu erreichen gestatten. Die Ausführung unseres Reinigungsverfahrens kann daher z. B. auch in der Weise erfolgen, daß man die innige Berührung zwischen Gas und Waschflüssigkeit durch die mit der nassen Waschung im Wesen identische nasse Filtration der Gase bewirkt, welche wir bereits selbst (vergl. Berichte 34, 4081) zu genanntem Zwecke mit vollem Erfolge angewendet haben.

Auch unser Kühlungsverfahren (Patent Nr. 113932) wurde in den gegen dasselbe erhobenen Einsprüchen als der Neuheit entbehrend und naheliegend bezeichnet.

Die Neuheit und Originalität des Kühlungsverfahrens ergibt sich aber ohne weiteres aus dem damaligen Stande der Literatur. Aus derselben war bekannt, daß der Kontaktprozeß nur bei höherer Temperatur vor sich gehe, und daß man deshalb die Apparate heizen müsse, und zwar hatten die Fachleute in Bezug auf die Temperatur der Kontaktsubstanz ihre Aufmerksamkeit äußersten Falles darauf gerichtet, zur Ersparnis von Brennmaterial eine besondere Heizung des Kontaktapparates dadurch zu vermeiden, daß man diesen Apparat mit sonst verlorenen Feuergasen umgab oder auch die darin zur Reaktion kommenden Gase mit genügend hoher Temperatur eintreten ließ, um weitere Wärmezufuhr ganz entbehren zu können (vergl. 2. Auflage des vorliegenden Handbuches, Band I, S. 790, Absatz 2).

Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß der an jener Stelle beschriebene Apparat[1]) zur Verarbeitung von etwa 25 proz. Gasen (nicht von Röstgasen) dienen sollte, so daß also die in diesem Falle entwickelte Reaktionswärme eine weit höhere Temperatursteigerung herbeiführen mußte, als sie bei Verwendung gewöhnlicher Röstgase mit 6 bis 8 Vol.-Proz. SO_2 eintritt. Selbst wenn es nun bekannt war, daß die Temperatur des Kontaktapparates nicht „allzu hoch" steigen dürfe, so war doch nirgends von einer Kühlung oder gar von einer

[1]) Beiläufig bemerkt ist uns auch bis heute nicht bekannt geworden, in welcher Fabrik derselbe praktisch in Tätigkeit gewesen ist.

beabsichtigten Kühlung des Apparates die Rede. Man glaubte vielmehr, wenn — teils durch die damals noch unbekannten Kontaktgifte, teils durch die ebenfalls noch unbekannte schädliche Überhitzung der Kontaktmasse infolge der Reaktionswärme — der Umsatz zurückging, daß man nunmehr an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Kontaktmasse angelangt sei und man daher, wenn man den Umsatz wieder heben wolle, den Gasstrom verlangsamen müsse. Solange man bei diesen Arbeitsweisen verharrte, also bei dem Prinzip, die Kontaktapparate zu heizen oder doch mindestens vor Abkühlung zu bewahren, mußte (wie heute, d. h. nach dem Bekanntwerden unseres Verfahrens, jeder Fachmann sofort einsieht) das zu bewältigende Gasquantum und damit die Leistungsfähigkeit der Apparate eine relativ eng begrenzte sein.

Nach dem oben erwähnten Prinzip des Heizens des Kontaktapparates, und zwar speziell durch Abhitze des Kiesofens, arbeitete auch der von Ellice-Clark im engl. Pat. Nr. 3166 vom Jahre 1888 angegebene Apparat. In diesem, vom Erfinder, Georg Lunge, in der zweiten Auflage dieses Buches nur beiläufig erwähnten Patent wird vorgeschrieben, daß „die Temperatur in dem Teile des Apparates, wo die Vereinigung von SO_2 und O stattfindet, sorgfältig reguliert werden muß und weder zu hoch, noch zu niedrig sein soll (vorzugsweise bei oder unter Dunkelrotglut)“. Es entspricht dies lediglich dem bis dahin Bekannten [vergl. z. B. Squire, Engl. Pat. Nr. 3278 vom Jahre 1875 [1])]; die Reaktionsröhren werden bei aller Regulierung der Temperatur eben nach wie vor von den heißen Gasen des Kiesofens geheizt und nicht etwa gekühlt. Es ist also auch in diesem Patent von der Herbeiführung eines bestimmten für den Kontaktprozeß günstigsten Temperaturverlaufes durch Kühlung nicht die Rede.

Unser auf diesem Prinzip der Kühlung beruhendes Verfahren ist somit ein vollkommen neues und bis dahin ganz unbekannte Wege erschließendes.

Der große technische Fortschritt aber, welcher durch die im Patent Nr. 113932 beschriebene Erfindung erzielt wird, beruht darauf, daß an die Stelle einer rohen, rein empirischen, auf Verminderung der Leistungsfähigkeit aufgebauten Arbeitsweise ein ganz neuer Erfindungsgedanke und ein äußerst wichtiges Hilfsmittel zu dessen Ausführung tritt, wodurch die Arbeit zu einer rationellen, zielbewußten wird, nämlich eine regulierbare äußere Kühlung des Kontaktapparates. Hierdurch wird die Reaktionswärme und damit die Ursache der schädlichen Überhitzung der Apparate und die Dissoziation des SO_3 mit dem Erfolg beseitigt, daß die gleiche Menge Kontaktsubstanz nunmehr ein bedeutend größeres Gasquantum bewältigen und die Leistungsfähigkeit der Apparate bis aufs höchste gesteigert werden kann. Dazu kommt noch der weitere technische Vorteil, daß die Kühlung durch die Reaktionsgase selbst erfolgen kann, so daß die letzteren für die spätere Umsetzung vorgeheizt werden.

Es kann also bei unserem Kühlungsverfahren gleichzeitig auch die Reaktionswärme nutzbar gemacht werden. Jedoch ist diese Art der Ausnutzung der Reaktionswärme, wie aus dem eben Gesagten ohne weiteres hervorgeht, prin-

[1]) Vergl. die Fußnote S. 945. G. L.

zipiell verschieden von derjenigen des Patentes Nr. 105876, bei welchem die Wärme der aus dem Kontaktapparat bereits ausgetretenen Reaktionsgase verwendet wird, während eine Wegnahme der überschüssigen Reaktionswärme während der Reaktion und damit auch eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit überhaupt nicht stattfinden kann.

Durch unser Kühlungsverfahren wird also nicht nur die Erzielung eines bisher noch nicht erreichten Umsatzes (96 bis 98 Proz. des SO_2 in SO_3) gewährleistet, sondern es wird auch, was nicht minder wichtig ist, die Leistungsfähigkeit der Kontaktmasse bis an ihre äußerste Grenze gebracht.

Dieser Effekt wird jedoch keineswegs durch Innehaltung einer bestimmten und in allen Teilen des Kontaktapparates gleichmäßigen Temperatur erreicht. Es ist zunächst in keinem unserer Patente von einer bestimmten gleichmäßigen Temperatur die Rede, es wird vielmehr in den Beispielen nur die Temperatur der eintretenden Gase und diejenige der austretenden angegeben. Bei der Natur des Kontaktprozesses und des Kühlungsverfahrens, speziell unter Anwendung der Gegenstromkühlung, ist es aber überhaupt gar nicht möglich, in dem Kontaktapparate eine durchaus gleichmäßige Temperatur zu erhalten. Es muß vielmehr, wenn man die Vorteile unseres Kühlungsverfahrens in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der Kontaktmasse ausnutzen will, infolge der hierdurch bedingten außerordentlichen Belastung der Kontaktmasse in den ersten Schichten derselben eine überaus heftige Reaktion stattfinden und daher eine anfängliche rapide Temperatursteigerung auftreten, welche durch die äußere Kühlung allmählich bis zu dem für den vollkommenen Umsatz günstigsten Temperaturintervall zurückgeführt wird (siehe auch die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit, Berl. Ber., l. c., S. 4098). Die Temperatur im Innern des Kontaktraumes steigt infolgedessen in den im Großbetrieb angewendeten Apparaten anfänglich (ungefähr nach Durchlaufen von einem Viertel der Kontaktmasse) rasch zu einem Maximum und fällt alsdann allmählich auf zirka 380 bis 450°, zwischen welchem Temperaturintervall sich eine Ausbeute von 96 bis 98 Proz. ermöglichen läßt. Unser Kühlungsverfahren verläuft demnach tatsächlich nicht ausschließlich bei einem bestimmten Temperaturgrad oder etwa innerhalb engbegrenzter Temperaturen. Die Feststellung des für jeden einzelnen Fall günstigsten Temperaturlaufes ist Sache des Ausprobierens. Direkte Messungen in den schon seit langen Jahren bei uns im Betrieb befindlichen Apparaten haben gezeigt, daß der geschilderte Temperaturverlauf innerhalb der Kontaktmasse wirklich stattfindet, und daß sowohl Eintrittstemperatur als Temperaturmaximum und Endtemperatur in ziemlich weiten Grenzen schwanken dürfen, ohne daß das quantitative Ergebnis hierdurch wesentlich beeinflußt wird.

Wenn man also den Temperaturverlauf im Kontaktraum in der Weise gestaltet, daß zu Beginn bei niedriger, im weiteren Verlauf bei mehr oder minder erhöhter und dann wieder bei niederer Temperatur, oder aber, angeblich unter Weglassung der ersten Phase, zuerst bei hoher, dann bei niederer Temperatur gearbeitet wird, so ist dies in Wirklichkeit nichts anderes als unmittelbar das uns im Patent Nr. 113932 geschützte Kühlungsverfahren.

Natürlich kann man auch, statt die Kontaktmasse in den Röhren selbst unterzubringen und diese durch die vorbeistreichenden Gase zu kühlen, die Kontaktmasse außerhalb der z. B. horizontal gelagerten Kühlröhren anbringen und durch diese Röhren die kühlenden Gase streichen lassen. In jedem Falle wird das in unserem genannten Patent beschriebene Verfahren der Kühlung verwendet und muß verwendet werden, wenn anders der nur durch dieses Mittel erreichbare Erfolg der nahezu quantitativen Umsetzung von SO_2 in SO_3 bei maximaler Leistung der Kontaktmasse tatsächlich erzielt werden soll.

Ein Gleiches gilt für den Fall der Anwendung von Kesselapparaten, wenn dieselben einen den heutigen Ansprüchen genügenden Umsatz ermöglichen sollen. Diese Apparate arbeiten, selbst wenn sie mit einer angemessenen Isolierung versehen sind, tatsächlich doch mit Wärmeabgabe, d. h. Kühlung, wie sich schon daraus ergibt, daß sich der Temperaturverlauf, genau entsprechend unserem Verfahren, in einer anfangs aufsteigenden und dann zu der für den schließlichen quantitativen Verlauf günstigen Temperatur abfallenden Kurve bewegt. Die hier stattfindende Kühlung besitzt aber nicht den Vorzug der Regulierbarkeit, sondern bleibt konstant und gestattet infolgedessen nur die Abgabe der von einem bestimmten, für jeden Apparat empirisch festzustellenden Gasquantum entwickelten Wärmemenge. Gegenüber diesen Apparaten haben also die in unserem Patent Nr. 113 932 speziell geschützten Ausführungsformen den wesentlichen Vorteil, daß letztere in weiten Grenzen unabhängig von Gasgemenge und Konzentration funktionieren können. Dabei arbeitet selbstredend dennoch der einmal für bestimmte Verhältnisse eingestellte Apparat innerhalb gewisser Grenzen automatisch, so daß wir von der Regulierbarkeit erst dann wieder Gebrauch machen, wenn die Quantität oder die Konzentration des Gases sich erheblich ändert.

Ein besonderes Kennzeichen unseres Verfahrens ist fernerhin das erfolgreiche Arbeiten ohne Druck. Durch dieses Verfahren ist nämlich im Gegensatz zu früher vertretenen Anschauungen zum ersten Male schlagend bewiesen worden, daß die Reaktion vom Druck der Gase praktisch unabhängig ist. Allerdings lehrt die Theorie, daß durch Anwendung eines Druckes das Gleichgewicht der Reaktion zu Gunsten der Bildung von SO_3 verschoben wird, wir haben jedoch schon zu einer Zeit, als die Lehren der physikalischen Chemie noch wenig entwickelt waren, auf experimentellem Wege festgestellt, daß man bei Verhältnissen, wie sie bei dem technischen Kontaktprozeß in Frage kommen, auch ohne Druck zu einem praktisch quantitativen Umsatz gelangen kann, daß also der Druck nicht nur von keiner großen, sondern sogar von so geringer Bedeutung ist, daß er direkt vernachlässigt werden kann. In ähnlicher Weise hätte man auf Grund des Massenwirkungsgesetzes auch auf einen nachteiligen Einfluß einer Verdünnung der Gase mit Luft schließen können, wie dies auch tatsächlich von verschiedenen Seiten geschah. Auch hier zeigte uns das Experiment schon vor dem Ausbau der physikalischen Lehren den richtigen Weg.

Unsere Erkenntnis der praktischen Bedeutungslosigkeit des Überdruckes und der Unschädlichkeit des Einflusses der Verdünnung durch überschüssige Luft war wiederum für die Ökonomie des Kontaktprozesses von großer Bedeutung, denn

nunmehr konnte man beliebig verdünnte Röstgase anwenden und das Bestreben darauf richten, den Gasen in der Kontaktmasse so wenig wie möglich Widerstand zu bieten, so daß die zur Bewegung der Gasmasse nötigen mechanischen Kräfte auf ein sehr niedriges Maß zurückgeführt werden konnten.

Diese Erkenntnis des unwesentlichen Einflusses des Druckes liegt dem Apparate unseres Patentes Nr. 119 059 und dem Verfahren unseres Patentes Nr. 133 713 zu Grunde. Der Gegenstand dieser Patente, ebenso wie derjenige unserer Absorptionsverfahren, ist ebenfalls schon an der eingangs zitierten Stelle in den Berl. Berichten mitgeteilt worden.

Es erübrigt noch, kurz auf das einzige Verfahren einzugehen, bei welchem mit anderem Kontaktmaterial, nämlich mit Kiesabbränden gearbeitet wird. Trotzdem die Erfinder anfänglich glaubten, sie könnten den Prozeß hiermit vollständig zu Ende führen, sahen sie sich doch genötigt, die im Eisenoxydkontaktraum bei einmaligem Überleiten nur zu 60 Proz. umgesetzten Gase erst noch vollkommen von den von uns erkannten Kontaktgiften zu befreien, um den Rest des SO_2 mit Erfolg durch Platin in SO_3 überführen zu können.

Die Bedeutung unseres Verfahrens wurde in dem mehrfach genannten Vortrage in den Berichten durch Angabe der nach unserem Verfahren jährlich produzierten Menge SO_3 veranschaulicht. Seit dieser Zeit ist die Produktion sowohl in unseren Werken, als auch insbesondere bei unseren Lizenzträgern wesentllich gestiegen und beträgt zur Zeit jährlich zirka 200 000 Tonnen Schwefelsäureanhydrid, welche Zahl noch in andauerndem Wachsen begriffen ist.

II. Verfahren der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning zu Höchst.

Die folgenden Mitteilungen, aus der Feder des eigentlichen Erfinders, Herrn Dr. C. Krauß, und des Herrn Dr. Rudolf Müller v. Berneck sind mir von der obigen Firma zugegangen und seien hiermit wörtlich wiedergegeben. Zunächst eine Aufzählung der Patente. Deutsche Patente: Nr. 105 876 vom 6. Januar 1898 (abgedruckt in Fischers Jahresber. f. 1899, S. 361); Nr. 109 483 vom 17. Mai 1898 (Fischer, 1900, S. 316); Nr. 113 932. Nr. 119 505, 3. Januar 1899 (Fischer, 1901, S. 417); Nr. 135 887, 7. Februar 1902. Englische Patente: Nr. 6057 vom 11. März 1898; Nr. 14 728 vom 4. Juli 1898; Nr. 285 vom 5. Januar 1899; Nr. 1385 vom 21. Januar 1901; Nr. 2368 vom 4. Februar 1901.

„Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., eine derjenigen Firmen, die als die ersten Schwefelsäureanhydrid technisch im großen nach dem Kontaktverfahren darstellten, arbeiteten zunächst in der Weise, daß sie konzentrierte Schwefelsäure bei hoher Temperatur zersetzten (Clemens Winkler), aus dem entstehenden Gasgemisch von SO_2, O_2 und H_2O das letztere entfernten und hierauf das SO_2, O_2 über einen Platinasbestkontakt leiteten. Versuche, die schon vor Jahren angestellt wurden, gereinigte Kiesofengase direkt in technisch befriedigender Weise in SO_3 überzuführen, hatten nur geringen Erfolg. Die Schuld suchte man in den Verunreinigungen der Kies-

ofengase, die gänzlich zu entfernen kaum gelingen wollte. Es wurden deshalb längere Zeit hindurch Versuche in größerem Maßstabe, denen ausgedehnte Laboratoriumsversuche parallel liefen, mit reiner flüssiger schwefliger Säure und getrockneter Luft, später mit durch Verbrennung von Schwefel in Luft erzeugten Röstgasen gemacht, die zu dem Resultate führten, daß eine befriedigende prozentuale Ausbeute an SO_3 in Bezug auf SO_2 leicht zu erzielen sei, wenn man den Reaktionsverlauf innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen einzwänge.

Georg Lunge gebührt das Verdienst, diese Beobachtung zuerst gemacht und ihr auch zuerst öffentlich Ausdruck gegeben zu haben [1]). In seinem durch Vermittelung von E. Clark im Jahre 1888 genommenen englischen Patent Nr. 3166 sagt er nämlich wörtlich:

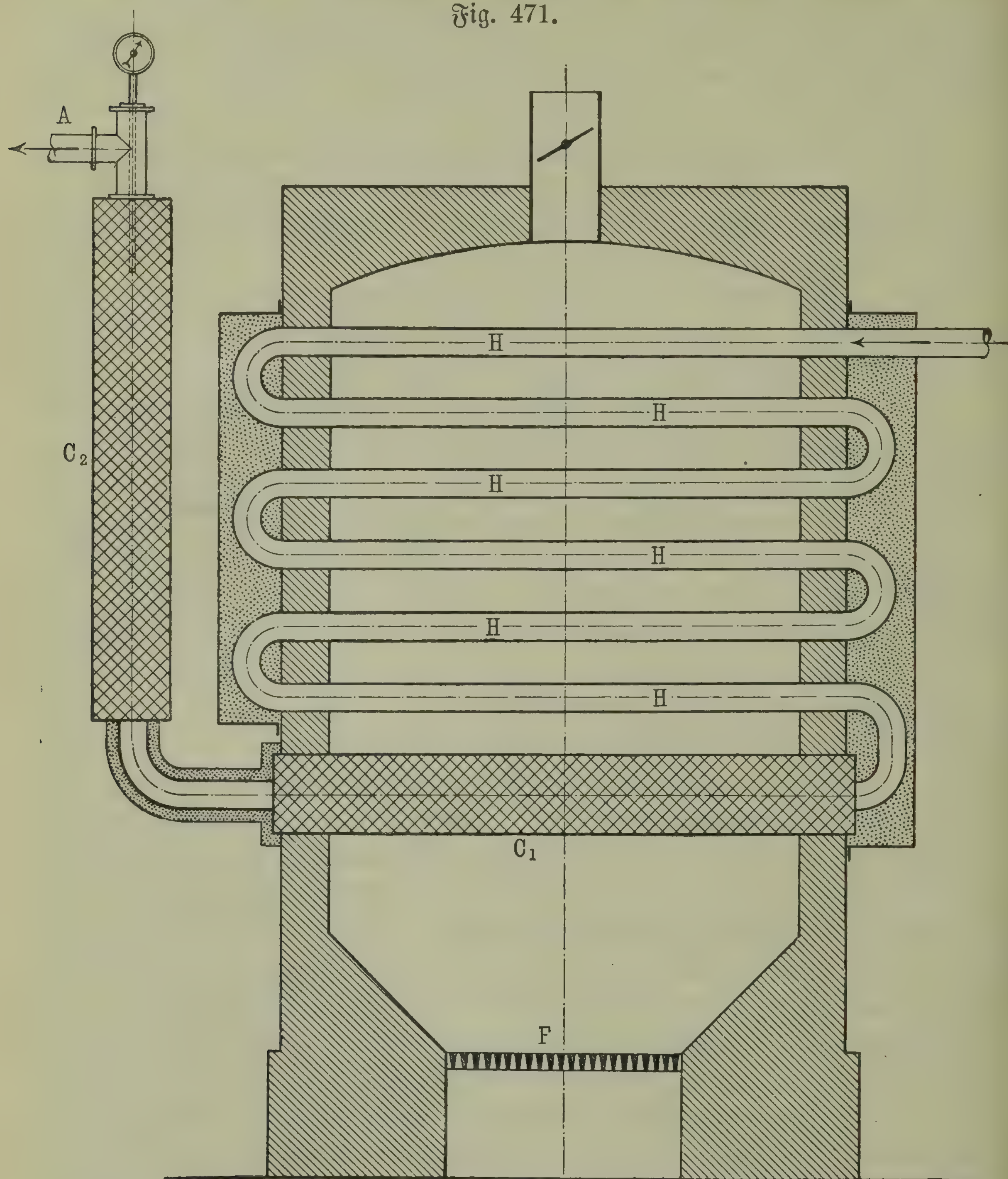
„The temperature in that part of the apparatus where the combination of SO_2 and O_2 takes place must be carefully regulated and must be neither too high nor too low (preferably at or below a dull red heat)."

Auf Grund der gemachten Erfahrungen und Beobachtungen und auf Grund der für den SO_3-Kontaktprozeß fundamentalen Wahrnehmungen Lunges errichteten die Farbwerke nunmehr eine Anlage zur SO_3-Gewinnung aus Kiesofengasen für eine tägliche Leistung von etwa 15000 kg Kies. Die Röstgase wurden zunächst durch starke Hydratisierung (Waschen mit Dampf und Wasser) und Bisulfitlösung behufs Entfernung von Fl- und Cl-Verbindungen und darauf folgender Trennung mittels hochprozentiger Schwefelsäure (Monohydrat) in eigens konstruierten Apparaten von allen Verunreinigungen befreit und hierauf nach dem Kontaktofen geleitet (Fig. 471, a. f. S.). Hier wurden sie in einem Röhrensystem H vorgewärmt und in den beiden Kontaktretorten C_1 und C_2 katalysiert. Die Retorte C_1 lag innerhalb des Ofens über dem Heizrost F, die Retorte C_2 außerhalb des Ofens. Gasstrom und Feuerung wurden so reguliert, daß die bei A aus der Retorte C_2 austretenden Gase eine Temperatur von 400 bis 450° C. zeigten. Die Gase wurden hierauf gekühlt und schließlich in sogenannten gußeisernen Fängern (Absorbern) durch konzentrierte Schwefelsäure das gebildete SO_3 absorbiert. Die Fänger waren in etagenförmige Abteilungen geteilt; oben floß Säure ein, unten floß Oleum ab. Die Gase waren auf ihrem Wege gezwungen, durch die auf jeder Etage befindliche Säuresäule hindurchzutreten; wegen der Absorptionswärme wurden die Fänger durch Außenberieselung gekühlt. Die Anlage arbeitete jahrelang durchaus zufriedenstellend. Bald jedoch reifte der Gedanke, die zur Heizung der Gase erforderliche bedeutende Wärmemenge einer der im Prozeß auftretenden Wärmequellen zu entnehmen. Als bequemste wurde die in den Reaktionsgasen beim Austreten aus dem Kontaktraum aufgespeicherte Wärme gewählt. Zur Wärmeübertragung wurde ein Apparat konstruiert, in welchem sich Wärmeübertragung und Kontaktraum gemeinsam befinden. Fig. 472 bis 474 (a. S. 948) zeigen

[1]) Ich kann doch die Priorität in dieser Beziehung nicht beanspruchen. Daß die Temperatur des Kontaktofens auf Dunkelrotglut gehalten werden müsse, ist schon oft vor mir ausgesprochen worden. Vergl. S. 942. G. L.

drei verschiedene Ausführungsformen derselben, wobei die Buchstaben überall die analogen Teile bezeichnen. Die gereinigten Kiesofengase treten bei *E* in den Apparat, umspülen das Rohrsystem *R* und treten mit etwa 400° oben in den Kontakt *C* ein, wo sie katalysiert werden. Die gebildeten SO_3-Gase stürzen

Fig. 471.



in dem Rohrwerk *R* nach unten, geben dabei ihre Wärme an die zuströmenden SO_2-Gase ab und treten bei *A* aus dem Apparat.

Das Resultat dieser Versuche ist das D. R.-P. Nr. 105 876, dessen Anspruch lautet:

„Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Ausnutzung der bei der Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff entstehenden Verbindungswärme, dadurch gekennzeichnet, daß die in den austretenden Schwefelsäureanhydridgasen aufgespeicherte Wärme auf die in die Reaktionskammer ein-

strömenden Gase zur Erzeugung der für die Reaktion erforderlichen Temperatur übertragen wird."

Die Ausführung im großen Maßstabe bereitete jedoch zunächst bedeutende Schwierigkeiten. Namentlich war es bei den hier in Frage kommenden sehr großen Dimensionen der Apparate nicht leicht, den Reaktionsverlauf innerhalb der für die Bildung von SO_3 günstigsten Temperaturen zu halten. Diesem Übelstande wurde durch das D. R.-P. Nr. 119505 abgeholfen. Durch dasselbe wird eine Regulierung der Temperatur in dem Kontaktraum dadurch hervorgerufen, daß man den in dem Kontaktraum befindlichen, durch Reaktionswärme überhitzten Reaktionsgasen unmittelbar SO_2 haltende kalte Gase zumischt und dadurch die Temperatur jeweilig herabdrückt.

In Verbindung mit den bisher geschilderten Arbeiten wurden zu gleicher Zeit Untersuchungen angestellt, um zu ermitteln, welchen Einfluß eine Kompression der Röstgase auf die Bildung von SO_3 ausübt. Bekanntlich hatten Schröder und Hänisch (D. R.-P. Nr. 42215) vorgeschlagen, die Reaktion bei einem Überdruck von zwei bis drei Atmosphären vorzunehmen. Eingehende Untersuchungen haben nun ergeben, wie in dem ersterwähnten D. R.-P. ausdrücklich hervorgehoben worden ist, „daß die Reaktion bei jedem Druck, am besten aber bei Überdruck quantitativ von statten geht". Sie haben aber auch ferner ergeben, daß der durch künstlichen Überdruck hervorgerufene Vorteil einer geringen Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten des SO_3 in gar keinem Verhältnis zu dem Mehrverbrauch an Dampf steht, den dieser Überdruck erfordert.

Das Bestreben der Farbwerke war deshalb von Anfang an darauf gerichtet, den inneren Widerstand der Apparate möglichst zu reduzieren, um dadurch die Dampfkosten möglichst zu verringern.

Daß jedoch der Druck bei der Reaktion eine wichtige Rolle spielt, geht aus folgender Betrachtung (nach Bredig) hervor:

Wenn man mit P den Gesamtdruck eines Systems in Atmosphären mit $p_{SO_2}, p_{SO_3}, p_{O_2}, p_{N_2}$ die Partialdrucke in Atmosphären mit c_{SO_2}, c_{SO_3} u. s. w., die Konzentration des SO_2, SO_3 u. s. w. in Gramm.-Mol. pro Liter, mit T die absolute Temperatur bezeichnet, so gelten folgende Gleichungen:

$$P = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2} + p_{N_2} \qquad p_{SO_2} = 22{,}35\, c_{SO_2} \frac{T}{273}$$

$$p_{O_2} = P - (p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{N_2}) \qquad p_{SO_3} = 22{,}35\, c_{SO_3} \frac{T}{273}$$

$$p_{O_2} = P - 22{,}35 \frac{T}{273} (c_{SO_3} + c_{SO_2} + c_{N_2}) \qquad p_{O_2} = 22{,}35\, c_{O_2} \frac{T}{273}$$

$$\frac{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}}{p_{SO_3}} K_T \qquad p_{N_2} = 22{,}35\, c_{N_2} \frac{T}{273}$$

$$\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} = \sqrt{\frac{K_T}{p_{O_2}}} = \sqrt{\frac{K_T \cdot 273}{22{,}35 \cdot c_{O_2}\, T}}$$

$$\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} = \frac{c_{SO_2}}{c_{SO_3}} \sqrt{\frac{K_T}{P - 22{,}35 \frac{T}{273} (c_{SO_3} + c_{SO_2} + c_{N_2}}}$$

Fig. 472.

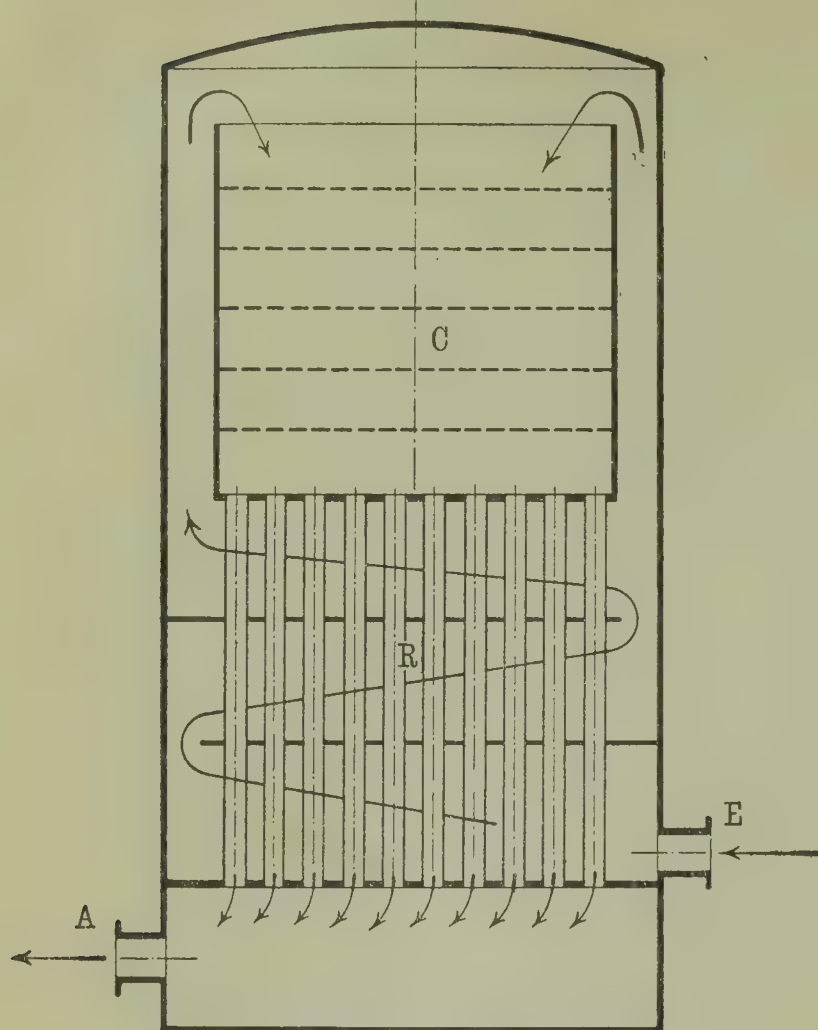


Fig. 474.

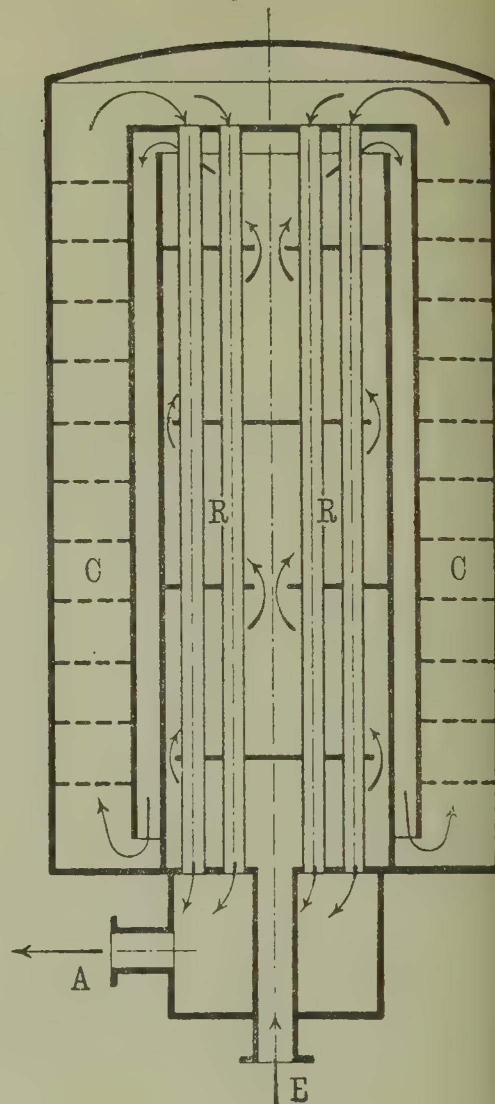
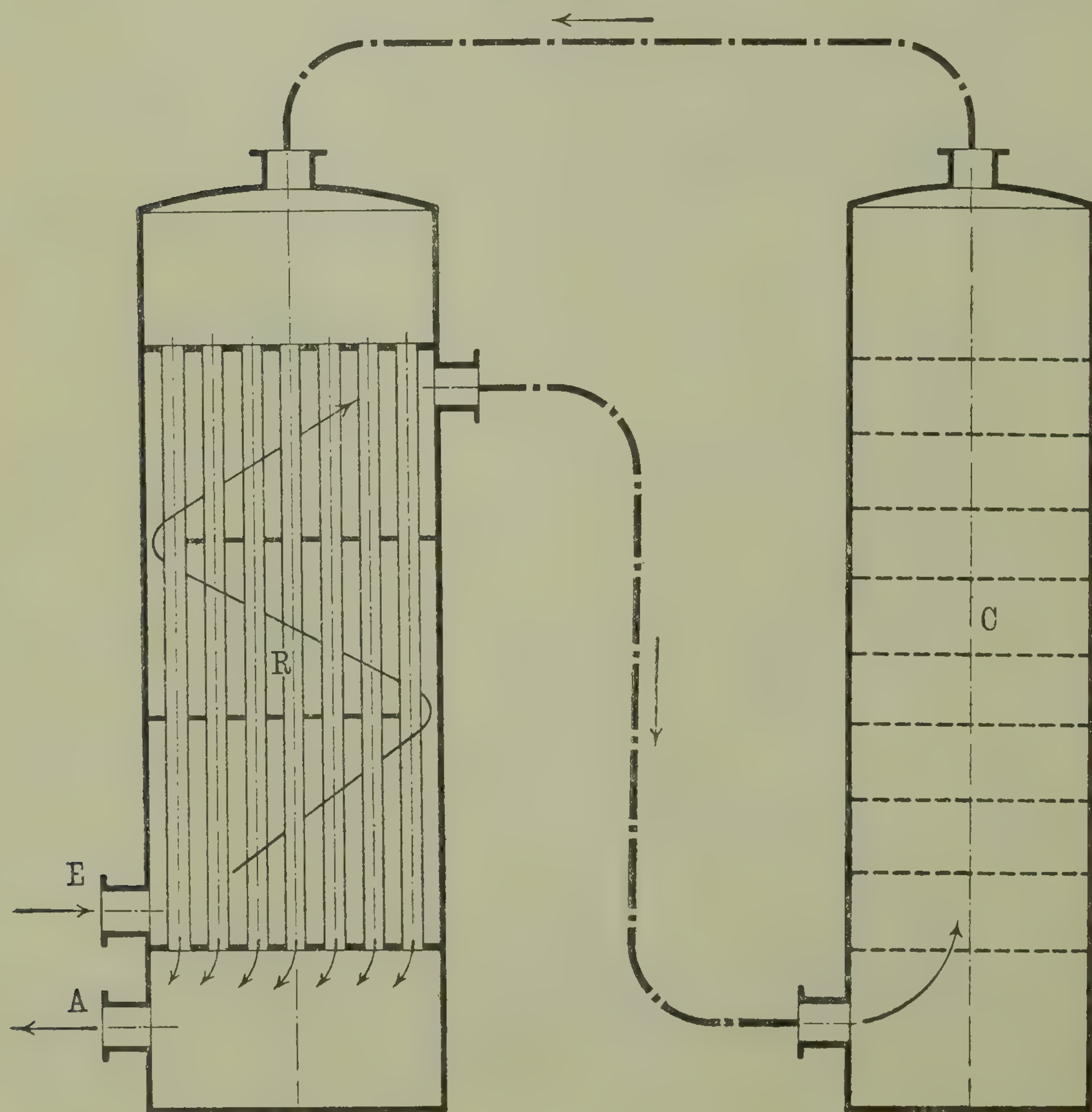


Fig. 473.



Man bestimmt nun K für verschiedene weit auseinander liegende Temperaturen, desgleichen die Menge c_{N_2} und $c_{SO_2} + c_{SO_3}$. Setzt man die gefundenen Werte in die letzte Gleichung ein, so kommt man zu dem Resultat, daß der Druck unter bestimmten Verhältnissen einen sehr bedeutenden Einfluß auf das Gleichgewicht ($2\,SO_2 + O_2 + x \rightleftarrows 2\,SO_3$) auszuüben vermag, daß aber bei den für die Technik in Frage kommenden Drucken dieser Einfluß ein so minimaler ist, daß der durch dieselben erzielte Vorteil durch die Mehrkosten der Betriebskraft bei weitem überragt wird.

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten war von großem Wert, denn nur dann hat man die Sicherheit, daß das Gleichgewicht erreicht ist, wenn die aus den analytischen Daten berechnete Konstante den richtigen für die betreffende Temperatur giltigen Wert besitzt. Schließlich kann man, wenn man die Konstante für eine oder mehrere Temperaturen kennt, den Wert für K für jede beliebige andere Temperatur mit Hilfe der Wärmetönung berechnen.

Zur Bestimmung dieser Konstanten wurde in der Weise verfahren, daß Röhren von Jenaer Bombenglas mit etwa 20 ccm Inhalt, welche beiderseits in lange Kapillaren ausliefen, mit etwa 5 g SO_3 beschickt wurden. Darauf wurde die eine Kapillare zugeschmolzen und mit der Luftpumpe die Luft vollkommen herausgesaugt. Es gelingt dies leichter, wenn man die SO_3 zum Sieden bringt, die schwereren SO_3-Dämpfe verdrängen dann die Luft vollkommen. Nachdem etwa 90 Proz. der SO_3 verdampft waren, wurde auch die zweite Kapillare vor der Luftpumpe abgeschmolzen. Die Röhren, welche überdies noch je 1 m Platindraht als Katalysator enthielten, wurden alsdann drei bis vier Tage in einem Thermostat bei der gewünschten Temperatur gehalten. Der Platindraht war unbedingt notwendig, denn ohne diesen verlief die Reaktion so langsam, daß selbst nach wochenlanger Erhitzung das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Als Versuchstemperaturen wurden 465 und 515° gewählt. Bei niederer Temperatur konnte nicht gearbeitet werden, weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein war, bei höheren Temperaturen wurde das Glas weich und die Röhren wurden aufgeblasen.

Nach Eintritt des Gleichgewichtes wurde der Röhreninhalt analysiert und aus den analytischen Daten die Konstante berechnet. Um diese Konstante zu berechnen, muß man die Konzentrationen SO_3, SO_2 und O_2 kennen. Da nun die Bestimmung aller drei Bestandteile auf große Schwierigkeiten stieß, wurde nur SO_3 und SO_2 bestimmt. Die Konzentration der SO_2 muß der Konzentration des O_2 proportional sein.

Die Gleichgewichtsformel

$$\frac{(C\,.\,SO_3)^2}{(C\,.\,SO_2)^2 \times C\,.\,O_2} = K$$

geht dann über in

$$\frac{(C\,.\,SO_3)^2}{(C\,.\,SO_2)^3} = K.$$

Nach dieser Formel sind die Konstanten berechnet worden.

Die Übereinstimmung der so ermittelten Konstanten ist nicht sehr gut, was einerseits den Grund darin hat, daß Staub durch einen Sauerstoffverbrauch die Zusammensetzung des Gasgemisches änderte, andererseits werden auch die Glasröhren bei diesen Temperaturen etwas angegriffen. In einzelnen wenigen Fällen wurde sogar der Platindraht verändert, indem er auf der Oberfläche blauschwarz anlief. Derartig veränderter Draht nahm, wenn er an der Luft geglüht wurde, seine helle metallische Farbe wieder an. Der dunkle Überzug dürfte wohl aus einem Platinoxyd bestehen.

Als Werte für K wurden erhalten, als Durchschnitt von 14 bezw. 12 Bestimmungen bei 515°: im Mittel 18 590 000, bei 465° 83 618 000.

Das Volumen der Röhren wurde in Litern ausgedrückt.

Um festzustellen, ob die so erhaltenen Werte richtig sind, wurden auch die oben beschriebenen Glasröhren mit einem Gasgemisch $2\,SO_2 + O_2$ beschickt und bis zum Eintritt des Gleichgewichtes erhitzt. Die Werte für K, welche dabei erhalten wurden, stimmen der Größenordnung nach mit den vorstehenden überein.

Setzt man diese Gleichgewichtskonstanten in die Formel ein, welche die Wärmetönung in Beziehung zu den Gleichgewichtskonstanten bringt (Nernst, Theoret. Chemie, S. 599), so erhält man für die Wärmetönung Q, wenn K_1 die Gleichgewichtskonstante bei T_1, K_2 die Konstante bei T_2 ist:

$$Q = \frac{4{,}584\ (\log K_2 - \log K_1)\ T_1\ T_2}{T_2 - T_1}\ \text{cal.}$$

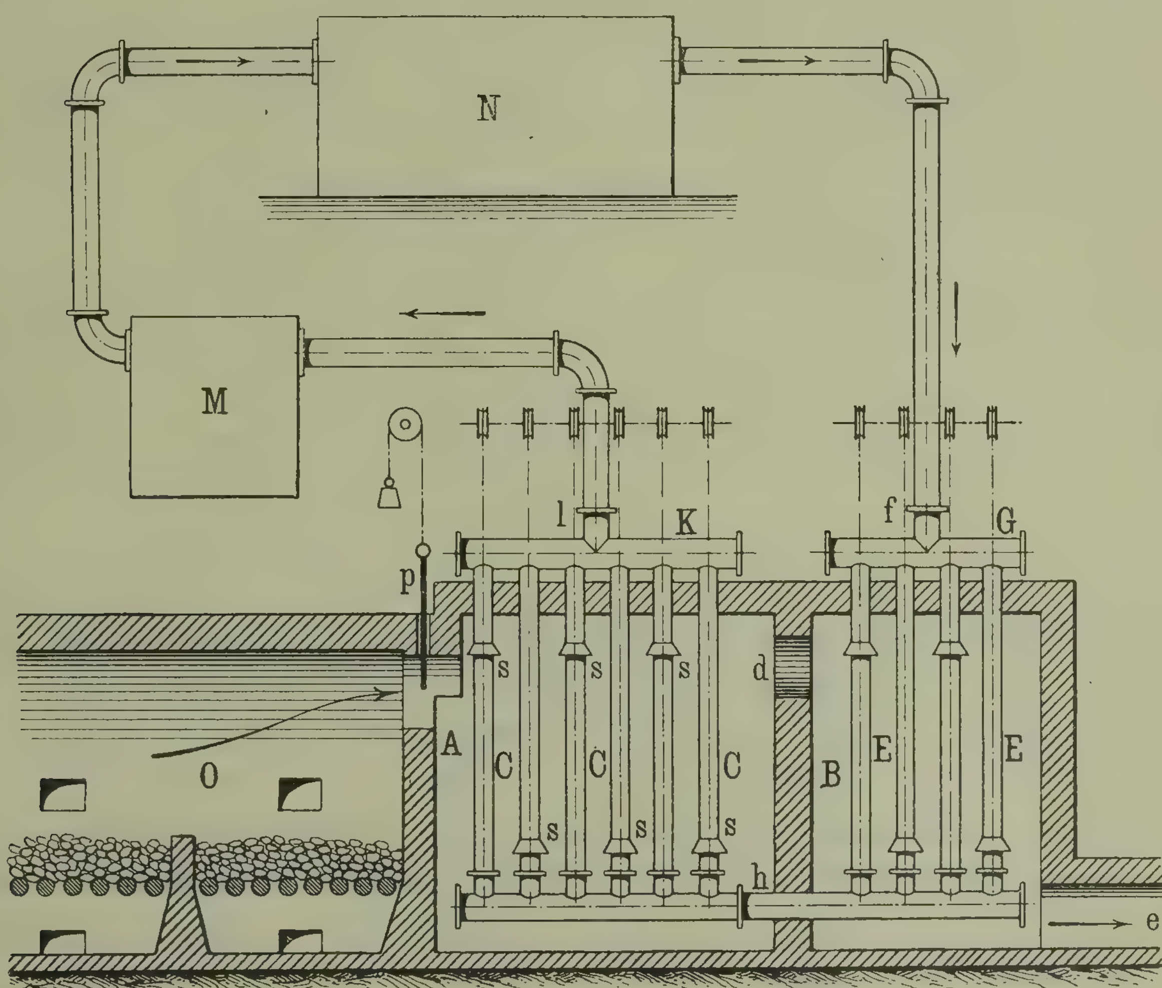
$$Q = \frac{4{,}584\ (\log 83\,618\,00 - \log 18\,590\,000)\ 787{,}737}{50} = 34\,670\ \text{cal.}$$

also $(SO_2, O) = 17{,}3$ Cal., während Thomsen 20,5 und Berthelot 22,6 Cal. angeben (Ostwald, Lehrbuch, II, 1, S. 123, 124).

Nachdem es so gelungen war, die sehr bedeutenden Unkosten für direkte Heizung der Gase aus dem Kontaktprozeß zu eliminieren und die Kosten für Dampf durch Vermeidung von höherem Überdruck herabzumindern, wurden die Bemühungen darauf gerichtet, die Dampfkosten, welche durch die Bewegung der gewaltigen Gasmengen durch die Apparate hindurch verursacht werden, ebenfalls möglichst zu ersparen. Die Anwendung von Kaminzug erschien vorläufig gänzlich aussichtslos wegen des immerhin beträchtlichen inneren Widerstandes der einzelnen Apparate, namentlich der Reinigung und Absorption. Der Dampf als Bewegungsmechanismus mußte also deshalb beibehalten werden, und es konnte sich nur um Auffindung einer billigeren Dampferzeugung handeln. Diese bot sich wiederum im Prozeß selbst dar, nämlich in der sehr bedeutenden Verbrennungswärme des Pyrits im Kiesofen. Die Mittel und Wege, die eingeschlagen wurden, sind folgende (Fig. 475). Die Verbrennungsgase treten mit einer Temperatur von etwa 600 bis 700° aus dem Kiesofen O in eine Kammer, welche durch eine Scheidewand in zwei Teile A und B geteilt ist. In der ersten Abteilung A umspülen sie einen mit beweglichen Schabern S versehenen eisernen Röhrenapparat C und geben einen Teil ihrer Wärme an im Innern des Apparates zirkulierendes Wasser ab, bezw. bringen es zum

Verdampfen. Alsdann treten die Gase durch die Öffnung *d* der Scheidewand in die zweite Abteilung *B*, umspülen hier ein System von ebenfalls mit Schabern versehenen Röhren *E*, die mit dem ersten Rohrsystem kommunizieren. An diesen zweiten Röhrenapparat geben die Gase den Rest der in ihnen aufgespeicherten Wärme ab. Dem Gasweg in den beiden Kammern entgegenströmend wird das Wasser bei *f* in den Röhrenapparat eingeführt, durchströmt denselben unter Aufnahme von Wärme und tritt so vorgeheizt bei *H* in den Röhrenapparat *K*, in welchem es durch umspülende heißeste Röstgase in Dampf übergeführt wird. Der Dampf entweicht bei *l* und gelangt in den Wärmeregulator *M*, aus dem er mit möglichst gleichmäßiger Temperatur einer Kalt-

Fig. 475.



Dampfmaschinenanlage *N* zugeführt wird. Von hier aus wird das sich ergebende Kondenswasser wiederum nach *G* zurückgeleitet. Die Versuche sind noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt.

Im innigsten Zusammenhange mit den bisher angeführten, meist auf technischem Gebiete sich bewegenden Versuchen und Beobachtungen wurden im Laboratorium die eingehendsten Untersuchungen und Studien über den katalytischen Prozeß selbst und den dabei zu verwendenden katalytischen Substanzen angestellt und sind zum Teil noch in Arbeit.

Die Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ müßte, da sich die Konzentration zweier Stoffe ändert, nach heutiger Anschauung eine Reaktion zweiter oder dritter Ordnung sein. Da nun aber in den technischen Röstgasen von 6 bis 7 Vol.-Proz. SO_2 ein ganz erheblicher Überschuß an Sauerstoff vorhanden ist,

so wird sich praktisch in erheblichem Maße nur die Konzentration des SO_2 ändern und der Vorgang annähernd als ein solcher erster Ordnung verlaufen, d. h. die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge ist direkt proportional der Konzentration der SO_2.

Setzt man die Zeit, welche notwendig ist, aus dem vorhandenen Kiesofengasgemisch die ersten 10 Proz. des SO_2 in SO_3 überzuführen gleich 1, so wird in der zweiten Einheitszeit aus dem nunmehrigen Gasgemisch, welches nur noch 90 Proz. des ursprünglich vorhandenen SO_2 enthält, jetzt nicht mehr 10 Proz., sondern nur 9 Proz. des ursprünglichen SO_2 umgewandelt. Um also die zweiten 10 Proz. SO_2 voll zu katalysieren, sind demnach 10/9 Zeiteinheiten erforderlich; wenn man dieselbe Überlegung auf jede der folgenden 10 Proz. SO_2 anwendet, so erhält man nachstehende Reihe:

Proz. SO_2	Zeiteinheit = Katalysatoreinheit	
100 bis 90	10/10 = 1	14,3
90 „ 80	10/9 = 1,11	
80 „ 70	10/8 = 1,25	
70 „ 60	10/7 = 1,43	
60 „ 50	10/6 = 1,67	
50 „ 40	10/5 = 2,00	
40 „ 30	10/4 = 2,50	
30 „ 20	10/3 = 3,33	
20 „ 10	10/2 = 5	15
10 „ 0	10/1 = 10	

Arbeitet man nun, wie im vorliegenden Falle, mit strömenden Gasen, so bedeutet die Zeit hier „Berührungszeit der Gase mit dem Katalysator“ und „Zeiteinheit“ die Katalysatoreneinheit 1, die nötig ist, in der Zeiteinheit die ersten 10 Proz. SO_2 des Gasgemisches zu katalysieren. Aus dieser Betrachtung geht daher hervor, daß zur Umwandlung der ersten 80 Proz. SO_2 eines Kiesofengases in SO_3 fast die gleiche Zeit bezw. die gleiche Katalysatorenmenge notwendig ist, wie zur Umwandlung der letzten 20 Proz., gleiche Temperaturen selbstverständlich vorausgesetzt.

Bei jedem chemischen Reaktionsverlauf, einerlei ob derselbe endotherm oder exotherm ist, sind Reaktionsgeschwindigkeiten und schließlich eintretendes Gleichgewicht von der Versuchstemperatur abhängig oder mit anderen Worten: bei sonst gleichen Versuchsbedingungen gehört zu jeder Temperatur eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit und ein bestimmtes Gleichgewicht. In Bezug auf die nähere Abhängigkeit von der Temperatur weiß man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur wächst und das Gleichgewicht mit steigender Temperatur, wie die Thermo-Dynamik lehrt und zahlreiche Experimente bestätigt haben, in dem Sinne sich verschiebt, daß die Produkte sich vermehren, welche unter Wärmeaufnahme entstehen. Während man nun früher in Bezug auf die Temperatur innerhalb des Kontaktraumes in den Patenten in der Fachliteratur entweder gar keine Angabe fand oder nur mit dem dehnbaren Begriff der Hellrotglut operierte, sprach das eingangs erwähnte englische Patent

Lunges zum erstenmal den Gedanken aus, daß die Temperatur innerhalb des Kontaktraumes sorgfältig reguliert werden müsse. Diesen Gedanken der Temperaturregulierung griffen die Farbwerke in ihrem ebenfalls schon erwähnten D. R.-P. Nr. 119 505 auf. Bekundete nun die genaue Temperaturregulierung gegenüber den älteren Verfahren einen bedeutenden Fortschritt, so zeigt sie uns jedoch auf der anderen Seite recht deutlich, daß sie keinesfalls auf eine volle und klare Erkenntnis derjenigen Vorgänge gegründet ist, die sich innerhalb des Kontaktraumes abspielen und aus diesem Grunde keinen Anspruch erheben kann, wirklich rationell zu sein. Das Ziel, das erstrebenswert war, ist möglichst große Reaktionsgeschwindigkeit (kleinste Kontaktmasse) bei gleichzeitig größtmöglichster Ausbeute an SO_3. Nun lehrt aber schon eine oberflächliche Betrachtung, daß eine Vereinigung dieser beiden Momente beim SO_3-Verfahren nach den bisherigen Arbeitsmethoden schwer zu erreichen sein wird. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit können wir zwar durch Temperatursteigerung beliebig erhöhen, dadurch verschieben wir aber gleichzeitig das Gleichgewicht zwischen SO_3, O_2 und SO_3. Das Experiment bestätigt diese Folgerung unzweideutig. Während bei einer Temperatur von 400° die Reaktion fast quantitativ verläuft, ändert sich der Gleichgewichtszustand mit Steigerung der Temperatur zu Ungunsten der SO_3-Bildung und man erhält bei etwa 500° nur etwa 90 Proz. und bei etwa 530° ungefähr 80 Proz. Ausbeute an SO_3 vom angewandten SO_2.

Weiterhin ergab die Untersuchung, daß das Wachsen der Reaktionsgeschwindigkeit überraschend groß ist; so ist sie bei Gegenwart von fein verteiltem Platin als Katalysator bei etwa 500° ungefähr 60 bis 80 mal so groß, wie bei 400° und bei noch höherer Temperatur wird sie noch größer. Während eine Kontaktmasse also, die bei 400° C. in einer bestimmten Zeiteinheit 100 Tle. SO_2 zu SO_3 zu katalysieren imstande ist, wandelt sie unseren Erfahrungen gemäß in derselben Zeit bei etwa 520° etwa 80 mal 80 = 6400 Tle. SO_2 zu SO_3 um. Bei noch höherer Temperatur gestaltet sich das Verhältnis noch günstiger.

Aus dieser experimentell festgestellten Tatsache folgt, *daß die wirklich großen Reaktionsgeschwindigkeiten selbst bei Anwendung besonders guter Katalysatoren, wie es fein verteiltes Platin ist, erst bei* **den** *Temperaturen eintreten, bei denen die prozentuale Ausbeute an* SO_3 *schlecht zu werden beginnt und daß eine Vereinigung der beiden günstigen Momente nicht möglich ist, solange man, wie es bisher ausnahmslos der Fall war, bestrebt ist, den ganzen Kontaktraum auf gleicher Temperatur zu halten*[1].

Es wurden deshalb Versuche angestellt, den katalytischen Prozeß innerhalb des Kontaktraumes sich nicht bei konstanter, sondern bei wechselnder Temperatur abspielen zu lassen und zwar in der Weise, daß in der ersten Reaktionszone die Temperatur so hoch gehalten wurde, daß möglichst schnell der größte Teil des SO_2 zu SO_3 oxydiert wird und daß hierauf die Reaktionsgase auf etwa 400° herabgekühlt wurden und mit dieser niederen Temperatur die zweite

---

[1]) Empirisch hat man schon früher verschiedene Temperaturen im Kontaktofen angewendet. Vergl. Knietsch, a. a. O., S. 4085. G. L.

Kontaktzone durchstrichen, wo dann der Rest des SO_2 zur Oxydation gebracht wird. Das Resultat dieser Arbeiten ist das französische Patent vom 22. Dec. 1900, Nr. 307 624 und das englische Patent Nr. 1385, 1901 (Deutsche Anmeldung F. Nr. 13 628), dessen Anspruch lautet:

„Verfahren zur Gewinnung von SO_3 aus SO_2 und O haltenden Gasen mittels des sogenannten Kontaktprozesses, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch durch den ersten Teil des Kontaktraumes bezw. bei mehreren Kontakträumen durch den oder die ersten derselben bei einer Temperatur hindurch leitet, welche merkbar über den für die SO_3-Bildung besonders günstigen Gleichgewichtstemperaturen liegt und sie hierauf im zweiten Teile des Kontaktraumes bezw. bei Anwendung mehrerer solcher Räume den oder die folgenden Kontakträume bei einer niedrigeren Temperatur passieren läßt, bei welcher sich die SO_3-Bildung mit erhöhter Ausbeute, auf SO_2 bezogen, vollzieht."

Was die technische Ausführung dieses Verfahrens betrifft, so gelangt man zum Ziele, einmal, indem man vor dem bisherigen einen Kontakt einen zweiten kleineren schaltet. Man läßt in diesem Falle die Reaktionsgase mit höherer Temperatur, z. B. mit 530°, einen kleinen Kontakt durchstreichen, wo etwa 75 bis 80 Proz. des vorhandenen SO_2 zu SO_3 umgewandelt werden; hierauf kühlt man entweder indirekt durch Außenkühlung mittels eines Rohrsystems oder durch Innenkühlung mittels direkter Vermischung der heißen Reaktionsgase mit kalten, den Reaktionsprozeß nicht störenden Gasen, die aus dem Kontaktraume austretenden noch etwa 20 bis 25° SO_2 haltenden Gase auf etwa 400° herunter und läßt sie bei dieser Temperatur durch den zweiten Kontaktraum hindurchgehen, wo dann beinahe der ganze Rest des SO_2 oxydiert wird. Ein zweiter technisch bequemer Weg ist der, daß man den Kontaktraum sehr lang auseinander zieht und die mit etwa 530° eintretenden Gase allmählich bis zu ihrem Austritt aus dem Kontaktraum auf etwa 430° herabkühlt.

Alle diese erwähnten Betrachtungen und Erfahrungen ermöglichten es nun auch, in Bezug auf die Kontaktsubstanz bedeutende Vereinfachungen und Ersparnisse in dem Anhydridprozeß einzuführen, da man selbstverständlich in der heißen Zone des eben erwähnten Prozesses nicht mit dem so außerordentlich teuren Platin, sondern mit den erst bei solch höheren Temperaturen arbeitenden billigeren Kontaktsubstanzen arbeiten wird. Zu diesem Zwecke wurde eine große Anzahl von Elementen bezw. deren Verbindungen auf die katalysatorischen Eigenschaften hin untersucht.

Als Katalysatoren wirksam erwiesen sich:

1. Das Platin.

2. Die Vanadinsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure, außerdem die merkwürdigen komplexen Verbindungen, die diese Säuren miteinander zu bilden vermögen.

3. Die Oxyde und Sulfate des Eisens, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers, des Silbers, des Mangans, des Chroms und des Urans u. s. w.

4. Die Sauerstoffverbindungen des Cers, Didyms, Lanthans, Zirkons, Thors, Titans, Siliciums und einer großen Anzahl seltener Elemente.

5. Mischungen der oben erwähnten Katalysatoren miteinander.

Aus der sogenannten Platingruppe kommt für den vorliegenden Kontaktprozeß ganz allein das Platin in Frage. Das Iridium katalysiert, entgegen der allgemeinen Ansicht, nur ungemein träge, desgleichen das Palladium. Das Platin katalysiert unter gewissen Bedingungen schon bei 200° C. sehr lebhaft und wird in seiner Wirksamkeit von keiner bisher gekannten chemischen Substanz auch nur annähernd erreicht.

Von den unter 2. aufgeführten Verbindungen erweisen sich die Vanadinsäure und die Wolframsäure ungefähr gleich wirksam, während die Molybdänsäure in der Wirkung den beiden erstgenannten nachsteht.

Von den unter 3. genannten Substanzen sind das Nickel und das Kobaltsulfat die bei weitem wirksamsten; dieselben stehen in ihrer katalytischen Wirksamkeit noch über der Vanadinsäure. Das Eisen wirkt nur als Oxydverbindung. Oxydulverbindungen gehen zunächst unter Aufnahme von SO_2 und O_2 in das Ferrisulfat über, welches sehr schnell in Fe_2O_3 und SO_3 zerfällt, so daß als Katalysator reines Fe_2O_3 zurückbleibt. Cu wirkt etwas schwächer als Ni und Co. Das Silber (als Sulfat) ist ebenfalls ein guter Katalysator (Gold katalisiert gar nicht!), während das Uran am wenigsten wirksam ist.

Die unter 4. aufgeführten Substanzen sind im allgemeinen sehr träge Katalysatoren, doch scheinen einige von ihnen, so namentlich die SiO_2 im frisch gefällten oder frisch aufgeschlossenen Zustande die Eigenschaft zu besitzen, die Wirkung gewisser Katalysatoren zu verstärken.

Die Untersuchungen über die Katalysatoren sind noch im Gange.

Große Aufmerksamkeit wurde ferner den sogenannten Kontaktgiften zugewandt und sei hier auf eine interessante und höchst wichtige Beobachtung hingewiesen, die im Laboratorium gemacht wurde und die in der Praxis im großen sich mehrfach bewährt hat. Beim Studieren der in den Kiesofengasen nachweisbaren Platinkontaktgifte kamen in Frage:

H_2O (als H_2SO_4), CO, S, Hg, As, Se, Te, Sb, Tl und Pb.

Hg und CO erwiesen sich als vollkommen unschädlich. S und H_2O in Form von Dampf oder Schwefelsäurenebeln hinderte die Reaktionstätigkeit oder brachte dieselbe ganz zum Stillstand, je nach der Menge des S bezw. H_2O. Die Vergiftung schwand jedoch sofort gänzlich, wenn diese Substanzen aus den Gasen wieder entfernt wurden; der Kontakt arbeitete dann ebenso gut wie früher.

Arsen, Selen, Tellur und Antimon erwiesen sich als sehr starke Gifte, die selbst in kleinen Mengen die Wirksamkeit des Platins dauernd zu stören vermögen. Diese Elemente scheinen zu nicht flüchtigen Sauerstoffverbindungen oxydiert zu werden und sich mit dem Platin chemisch zu verbinden. Außerdem scheint noch eine diesen Elementen sehr nahestehende Substanz in gewissen Kiesen vorhanden zu sein, die sich als höchst starkes Platingift ausweist, die aber genau zu identifizieren bisher nicht gelang.

Namentlich scheint das Selen und Tellur eine dauernde Vergiftung des Kontaktes hervorzurufen, Antimon, Thallium und Blei können nur bei sehr

unvollkommener Reinigung in Frage kommen, während das Arsen wohl momentan vergiftet, jedoch mit der Zeit wieder zu verschwinden scheint, namentlich wenn Spuren von Feuchtigkeit in den Gasen vorhanden sind. Mischt man nämlich den in den Kontakt einströmenden gereinigten Kiesofengasen Wasserdampf bei, so tritt die überraschende Erscheinung ein, daß alles im Kontakt niedergeschlagene Arsen als flüchtige Verbindung mit den Reaktionsgasen entweicht und der Platinkontakt seine alte Wirksamkeit zurückerhält. (Deutsche Patent-Anmeldung vom 5. Februar 1902.) Das Arsen scheint die Eigenschaft zu haben, auch auf fast alle anderen SO_3-Katalysatoren vergiftend einzuwirken [1]).

Nachdem, wie oben erwähnt, die Wege erschlossen waren, die zur teilweisen Eliminierung des teueren Platins als Kontaktsubstanz aus dem SO_3-Prozeß führten, waren die nächsten Bestrebungen darauf gerichtet, sich gänzlich vom Platin zu emanzipieren.

Die Reaktion, auf welche sich der katalytische Prozeß gründet, kann man wie folgt formulieren:



$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3,$$

worin das Zeichen $\rightleftarrows$ sagen will, daß die Reaktion umkehrbar ist, und sich dieselbe wie in der einen so auch in der anderen Richtung vollziehen kann. Für jede Temperatur herrscht nur ein bestimmtes Gleichgewicht, und letzteres wird geregelt durch das Massenwirkungsgesetz, nach welchem das Produkt der aktiven Masse (d. i. Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit) der auf der einen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe, dividiert durch das Produkt der auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung stehenden, gleich einer Konstanten ist, die nur mit der Temperatur variiert. Wenn K die Konstante und C die Konzentration bedeutet, so gilt die Gleichung:

$$\frac{C(SO_2)^2\,.\,C(O_2)^2}{C(SO_3)^2} = K.$$

(Die Anzahl der Molekeln, die miteinander reagieren, treten bekanntlich als Exponenten auf. Nernst, Theoret. Chemie, 2. Aufl., S. 404). Aus dieser Gleichung ersehen wir einmal, daß, wenn man bei gegebener Temperatur möglichst viel SO_2 in SO_3 überführen will, man entweder zweckmäßig mit möglichst hohem Sauerstoffgehalt bezw. Luftüberschuß arbeiten muß, da dann das Gleichgewicht für SO_3 günstiger wird (dies würde aber unrationell sein wegen der starken Vermehrung der zu bewegenden Gasmassen), oder man entfernt das schon gebildete SO_3 aus den Gasen und katalysiert letztere nochmals. Es muß sich dann, da die Konstante K ja unverändert bleibt, die entsprechende Menge SO_3 von neuem bilden. Kühlt man deshalb die Röstgase nach dem Passieren des Kontaktraumes und nach teilweiser Umwandlung in SO_3 ab, entfernt das gebildete SO_3 durch Absorption und leitet die Gase nach Wiedererwärmung durch einen zweiten Kontaktraum, so tritt folgendes in Erscheinung:

---

[1]) Vergl. jedoch S. 915. G. L.

Im ersten Kontaktraum, in dem die Temperatur z. B. 520° sei und der als Kontaktsubstanz Nickelsulfat enthält, seien etwa 80 Proz. SO_2 zu SO_3 umgesetzt; nach der Absorption von SO_3 behält man also noch $^1/_5$ der ursprünglichen Menge SO_2 übrig. Leitet man die Gase nun durch einen zweiten Kontaktraum bei ebenfalls 520° über Nickelsulfat, so wird hier das letzte $^1/_5$ SO_2 zu wieder annähernd 80 Proz. in SO_3 verwandelt. Insgesamt sind somit bei der Temperatur von 520° rund 96 Proz. des gesamten SO_2 in SO_3 umgewandelt worden, statt rund 80 Proz., welche die Maximalausbeute darstellt, wenn nur mit einem Kontaktraum bei 520° gearbeitet wird.

Man sieht hieraus weiterhin sofort, daß man bei dieser Arbeit nicht so ängstlich darauf bedacht sein wird, in dem zweiten Kontaktraum die Temperatur so niedrig zu halten, daß die für die SO_3-Bildung günstigen Gleichgewichtsverhältnisse vorhanden sind, sondern man wird lieber hierauf verzichten und lieber die nach unseren Versuchen bei erhöhter Temperatur außerordentlich stark gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit vorziehen.

Diese Untersuchungen und Beobachtungen wurden mit Erfolg auf die Praxis übertragen und sind niedergelegt in der deutschen Patentanmeldung vom 20. Januar 1901. (Englisches Patent Nr. 2368 vom 4. Februar 1901). Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen (Fig. 476):

Die aus der Staubkammer austretenden SO_2- und O_2-haltigen warmen und unreinen Kiesofengase werden in R_1, R_2, R_3 u. s. w. einem Kühl- und Reinigungsprozeß unterworfen, hierauf durch einen in die Staubkammer oder sonst in den Kiesofen zweckmäßig eingebauten Röhrenapparat E hindurchgeleitet, wo sie durch die abströmenden heißen Röstgase erhitzt werden. Diesem Apparat gibt man zweckmäßig die Form der bekannten Ekonomiser und versieht ihn mit Vorrichtungen zum Abstreichen des sich eventuell ansetzenden Flugstaubes. Die Maschinerie der Schaber setzt man am besten in einen geschlossenen Kasten, oder aber man dichtet sie mit Schalenverschlüssen, Stopfbüchsen u. s. w. gegen die aus der Staubkammer herausdrängenden SO_2-Gase ab. Das Herausdrängen der Kiesofengase aus der Staubkammer kann man auch verhindern, indem man die Gase vor ihrem Eintritt in dieselbe etwas drosselt und dadurch einen ganz geringen Unterdruck in derselben herbeiführt.

Die am Besten auf über 500° in E erhitzten gereinigten Gase läßt man hierauf in den Kontaktraum O_1 eintreten. Unter Umständen empfiehlt es sich jedoch, vor demselben sie noch eine kleine Hilfsheizung passieren zu lassen zur Temperaturregulierung bei etwaigen Betriebsstörungen z. B. wenn der Kiesofen zu kalt geht.

Nach dem Austritt aus dem Oxydierer O_1, wo der größte Teil des SO_2 in SO_3 umgewandelt wurde, leitet man die Gase in einen Gegenstromapparat V_1; hier werden sie abgekühlt durch Abgabe der in ihnen aufgespeicherten Wärme an die entgegenströmenden Gase. Die gekühlten Gase leitet man durch ein geeignetes Gefäß F_1 hindurch, wo das SO_3 herausgenommen wird, führt sie dann von hier in den Gegenstromapparat V_1 zurück, wo sie von neuem erhitzt werden und leitet sie hierauf durch den Katalysatorraum O_2, vor dessen Eingang ebenfalls eine Vorkehrung zur Temperaturregulierung angebracht ist. In O_2 wird

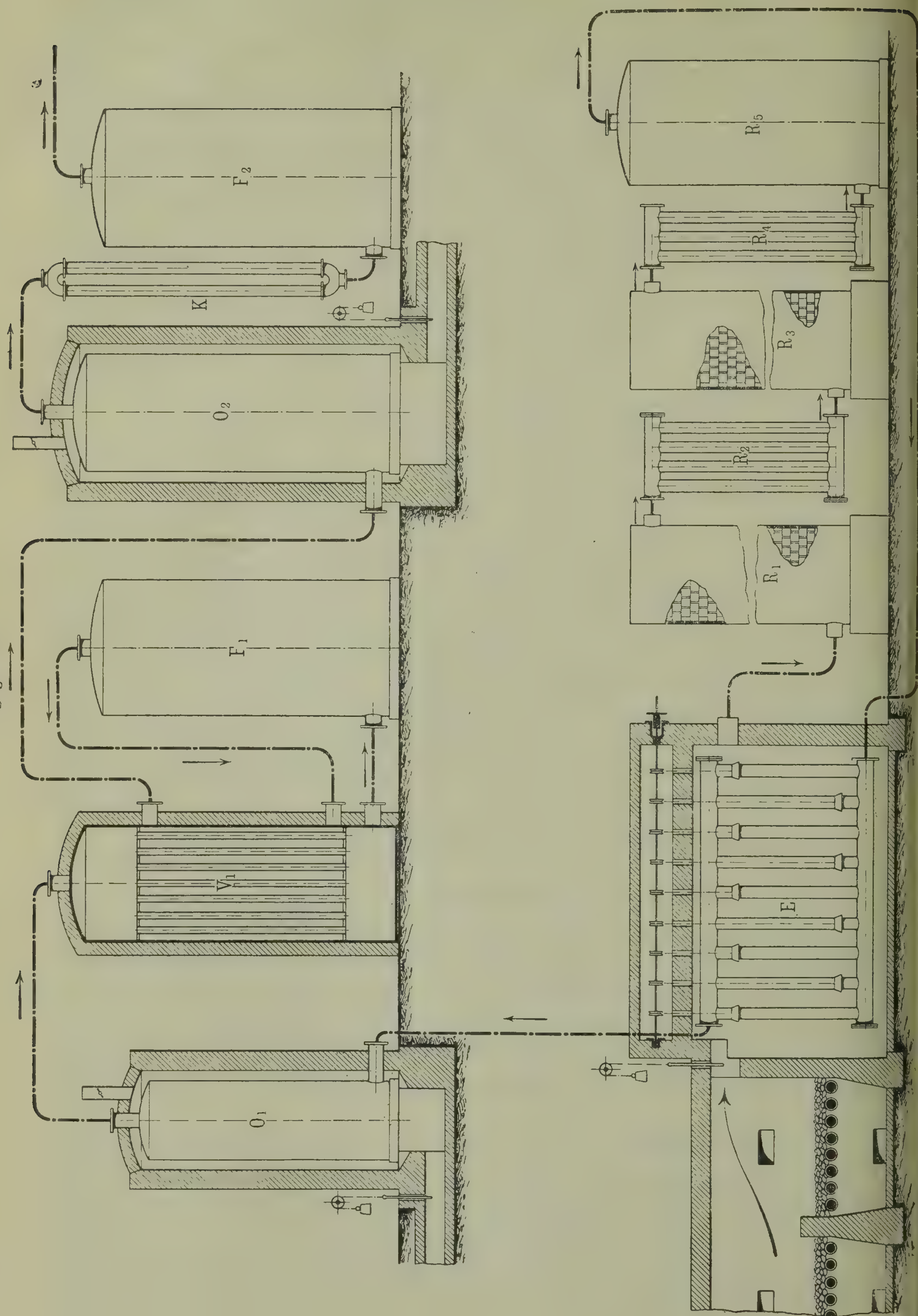


Fig. 476.

nun wieder der größte Teil des noch vorhandenen SO_2 zu SO_3 katalysiert. Man kühlt hierauf die aus dem Oxydierer O_2 heraustretenden SO_2-Gase in der Kühlung K herab und gewinnt das in ihnen enthaltene SO_3 in bekannter Weise in dem Gefäß F_2, indem man das SO_3 entweder in starker H_2SO_4 absorbiert oder durch Wasser oder Dampf als verdünnte H_2SO_4 herausnimmt.

Es ist ohne weiteres klar, daß man den eben geschilderten Vorgang, wie er sich vom Ausgange der Gase aus O_1 bis zum Ausgang aus O_2 abspielt, beliebig oft wiederholen kann. Der technische Erfolg würde aber im Verhältnis zur aufgewandten Arbeit und der Kostbarkeit der Apparate in gar keinem Verhältnis stehen. Außerdem kann man ja die prozentuale Ausnutzung des SO_2 zu SO_3, wie die oben angestellten theoretischen Betrachtungen lehren und wie es die Erfahrung betätigt hat, durch ein nochmaliges Passierenlassen des Gases durch den Katalysator nach vorheriger Entfernung des SO_3 über 95 Proz. des ursprünglich vorhandenen SO_2 treiben, so daß man sie in technischem Sinne als quantitativ bezeichnen kann.

Weitere Ausführungsarten sind folgende:

2. Die aus der Staubkammer austretenden SO_2- und O_2-haltigen warmen und unreinen Kiesgase werden in R_1, R_2, R_3 u. s. w. einem Kühl- und Reinigungsprozeß unterworfen, hierauf in einem Gegenstromapparat V_1 erhitzt und treten dann in den mit Temperaturregulierungsvorrichtungen versehenen Katalysatorraum O_2, von da werden sie in den Gegenstromapparat V_1, zurückgeleitet, wo sie unter Abkühlung ihre Wärme an die zuströmenden Gase abgeben, nach Herausnahme des SO_3 im Gefäße F_2 werden die Gase im Apparat E erhitzt und dann durch den Oxydierer O_1 hindurchgeleitet, gekühlt und in F_1 zur Absorption gebracht.

3. Die gereinigten SO_2- und O_2-haltigen Gase werden durch den Gegenstromapparat V erhitzt, durch den Kontakt O_2 geleitet, in K gekühlt, in F_2 vom SO_3 befreit, in E aufs neue erhitzt, in O_1 katalysiert, wiederum durch den Vorwärmer V zurückgeleitet und endlich in F_1 vom neugebildeten SO_3 befreit.

4. Die in R_1 gereinigten Kiesofengase werden in E erhitzt, in O_1 katalysiert, in E gekühlt, in F_1 vom SO_3 befreit, in V erhitzt, in O_2 katalysiert, nach V zurückgeleitet und in F_2 nochmals vom SO_3 befreit.

Selbstverständlich gilt das in bezug auf die Apparate u. s. w. unter 1., außerdem erwähnte auch für die Gasführung 2., 3. und 4. Auch kann es zweckmäßig sein, auf die Temperatur innerhalb der heißen Kontakträume entweder durch Außen- oder Innenregulierung (Pat.-Anm. F, Nr. 11466; D. R.-P. Nr. 113932) Einfluß auszuüben.

Der technische Effekt dieses neuen SO_3-Verfahrens besteht im wesentlichen darin, daß man ohne wie bisher ängstlich auf die Temperatur innerhalb des Kontaktraumes achten zu müssen, eine erheblich erhöhte Ausbeute an SO_3 in Bezug auf SO_2 erzielt bei ganz bedeutend verminderter Katalysatormenge. Außerdem ist es aus der beigefügten Zeichnung ohne weiteres klar, daß man die Apparate für Kühlung und Reinigung der Kiesofengase ganz bedeutend kleiner gegenüber den älteren Verfahren machen kann, da ja schon vorher der größte Teil der Wärme aus den Gasen entfernt wird.

Der Patentanspruch lautet:

1. Verfahren zur Darstellung von SO_3 aus SO_2- und O_2-haltigen Gasen mittels des sogenannten Kontaktprozesses, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verarbeitung des gereinigten Gasgemisches zwei oder mehrere Kontakträume hintereinander angeordnet werden, wobei das Gasgemisch, bevor es in den folgenden Kontaktraum eintritt, abgekühlt, von dem gebildeten SO_3 befreit und dann von neuem erhitzt wird.

2. Ausführung des zu 1. geschützten Verfahrens mittels einer solchen Anordnung der Kontakte und der zur Führung der zu verarbeitenden Gase, daß die Gase zuerst entweder mittels der heißen Kiesofengase oder mittels der Gase, welche einem der Kontakträume entströmen, unter Benutzung der üblichen Apparate erhitzt werden, dann in den einen Kontaktraum einströmen und hierauf nach Austritt und Abkühlung, sowie nach Entfernung des gebildeten SO_3 nunmehr vor Eintritt in den anderen Kontaktraum durch die diesem entströmenden Gase, falls die Erwärmung zuerst durch die Kiesofengase erfolgt war, anderenfalls durch die Kiesofengase erhitzt werden.

Eine von den bisher geschilderten Arbeitsweisen durchaus verschiedene wurde neuerdings eingeschlagen, die mit der Darstellung von Schwefelsäure zugleich eine vollkommene Entfernung des sulfidischen Schwefels der Abbrände anstrebt. Diese neue Arbeitsweise gründet sich auf folgende Beobachtung:

Leitet man nämlich trockene Kiesofengase über in einer langen Röhre befindliche Kiesabbrände bei der relativ niedrigen Temperatur von 300 bis 400° C., so zeigt sich die überraschende Erscheinung, daß in den Endgasen ein sehr großer Teil des SO_2 verschwunden ist, ohne das an Stelle desselben eine äquivalente Menge SO_3 auftritt. Diese eigentümliche Eigenschaft der Kiesabbrände hat jedenfalls ihren Grund in der Anwesenheit von Ferroverbindungen. Denn es wurde ferner gefunden, daß man diese Eigenschaft der Abbrände um das Vielfache steigern kann, wenn man dieselben vorher mit Ferrosulfat imprägniert. Es geht dann die Bindung des SO_2 an die Abbrände ganz außerordentlich schnell und vollkommen quantitativ von statten.

Erhitzt man nun die Abbrände unter Darüberleiten von Röstgasen immer höher, so tritt die überraschende Erscheinung ein, daß bei etwa 500° in den Endgasen allmählich immer wachsende Mengen SO_3 auftreten, daß nun aber auch der SO_2-Gehalt derselben stetig zunimmt. Es wird offenbar das vorher gebundene SO_2 als SO_3 frei, ohne daß eine entsprechende Neubindung von SO_2 durch die Abbrände stattfindet. Behält man daher die höhere Temperatur, über 550°, längere Zeit bei, so nimmt der SO_3-Gehalt der Endgase schnell wieder ab, bis endlich der bekannte Vorgang in Erscheinung tritt, welchen man als Katalyse oder Kontaktwirkung bezeichnet.

Es hat sich nun bei den ferneren Untersuchungen die wichtige Tatsache ergeben, daß die bei Anwendung gewöhnlicher Abbrände stattfindende Katalyse bei Temperaturen von 550 bis 650° verhältnismäßig sehr träge verläuft, während Abbrände, die mit Ferrosulfat imprägniert sind, eine ganz überraschende Steigerung ihrer katalytischen Wirkung zeigen. Jedenfalls wird diese auf-

fallende Erscheinung hervorgerufen durch die Bildung von Fe_2O_3 in feinster Verteilung, entstanden durch Zersetzung der Sulfate; denn während nicht imprägnierte Abbrände selbst nach längerem Gebrauch ihre natürliche, dunkle Farbe beibehalten, sind die imprägnierten Abbrände nach dem Gebrauche intensiv hell ziegelrot gefärbt.

Ferner wurde gefunden, daß, wenn man den Röstgasen etwas Feuchtigkeit beimischt, die Bindung des SO_2 durch die Abbrände bei niedriger Temperatur ungleich glatter von statten geht als bei trockenen Gasen.

Weiter wurde die Beobachtung gemacht, daß durch die den Gasen beigemischte Feuchtigkeit der in den Abbränden noch vorhandene sulfidische Schwefel sehr glatt und schnell verbrennt, während bei trockenen Gasen die Verbrennung nur träge von statten geht.

Alle diese Beobachtungen nun haben zu der neuen Darstellungsweise von Schwefelsäure geführt.

Leitet man nämlich die aus dem Kiesofen austretenden heißen ungetrockneten Kiesofengase direkt durch einen Kanal, in dem im Gegenstrom kontinuierlich mit Ferrosulfat imprägnierte Kiesabbrände in irgend welcher Form dem Gasstrom entgegengeführt werden und kühlt man dabei den Gasstrom allmählich auf unter 350° herab, so entweicht aus dem Kanal ununterbrochen ein Gemisch von H_2SO_4 und SO_3 mit überschüssiger Luft, während auf der anderen Seite des Kanals die Kiesabbrände völlig von sulfidischem Schwefel befreit herausfallen. Der Vorgang, der sich dabei abspielt, ist folgender:

In den kühleren Zonen des Kanals wird zunächst das SO_2 von den Abbränden bezw. deren Ferroverbindungen gebunden, in der heißen Zone zerfallen die entstandenen Verbindungen in Fe_2O_3 und SO_3. Dieses neu entstandene Fe_2O_3 wirkt auf die heißen Röstgase ganz außerordentlich katalytisch und wandelt einen Teil des SO_2 in SO_3 um; zugleich verbrennt der in den Abbränden noch vorhandene Schwefel und vermehrt im Vereine mit dem zur Imprägnierung verwendeten Ferrosulfat die Ausbeute an SO_3.

Der Vorgang bei diesem Verfahren ist also ein durchaus anderer als bei dem katalytischen Prozesse, wie er z. B. den Gegenstand des D. R.-P. Nr. 107 995 (Ver. chem. Fabr. in Mannheim) bildet. Bei dem letzteren Prozesse wirken die Kiesabbrände nur als Katalysator (Kontaktsubstanz) und zwar ist für den Eintritt der katalytischen Wirkung die Anwendung einer möglichst gleichmäßigen, hohen Temperatur erforderlich. Unser Verfahren dagegen beruht einmal auf der räumlich und zeitlich scharf getrennten Bindung des SO_2 und Wiedergabe desselben als SO_3 durch die mit Ferrosulfat imprägnierten Abbrände, wobei der Vorgang der Bindung bei niedriger, der der Abgabe bei höherer Temperatur vor sich geht, so daß also die bestimmt regulierte Anwendung verschiedener Temperaturen wesentlich ist und zweitens auf der künstlich erhöhten Kontaktwirkung der Abbrände. Bei dem rein katalytischen Prozesse ist nur dann eine Auswechselung der Kontaktsubstanz nötig, wenn dieselbe durch längeren Gebrauch ihre katalytische Wirkung eingebüßt hat (D. R.-P. Nr. 108 445), während bei diesem Verfahren es nötig ist, die Gase stets mit neuen Abbränden behufs frischer Bindung von SO_2 in Berührung zu bringen.



Fig. 477.

Fig. 478.

nach Absorption

K_2

K_1

C

C

K_1

Kiesofen

Bei dem katalytischen Prozeß kommt die Entschwefelung der Abbrände nur für einen relativ sehr geringen Anteil derselben in Frage; bei dem vorliegenden Prozeß findet zielbewußt die Verbrennung des sulfidischen Schwefels der gesamten Abbrände statt. Bei dem rein katalytischen Prozesse gilt die Verwendung getrockneter Gase für vorteilhaft und wird jede Feuchtigkeit sorgfältigst vermieden, in dem neuen Verfahren ist umgekehrt die Anwendung von Gasen mit einem gewissen Feuchtigkeitsgehalt erwünscht. Bei dem katalytischen Prozesse wird ausschließlich SO_3 gewonnen, bei unserem Verfahren entsteht ein Gemenge von H_2SO_4 und SO_3.

Im folgenden ist eine Ausführungsform dieses Verfahrens gegeben (Fig. 477 und 478).

Durch den Kanal C bewegt man kontinuierlich mit Ferrosulfat imprägnierte Kiesabbrände gegen den Kiesofen hin. In dem kälteren Teile des Kanals, der wenn nötig von außen gekühlt wird, nehmen diese Abbrände das SO_2 aus den ihnen entgegenströmenden Röstgasen heraus, die dabei allmählich abgekühlt werden, während sich die Abbrände auf ihrem weiteren Wege immer höher an den entgegenströmenden Gasen erhitzen. In den heißen Zonen des Kanals endlich wird das gebundene SO_2 durch die heißen zuströmenden Kiesofengase als SO_3 in Freiheit gesetzt. Während am heißen Ende des Kanals ununterbrochen heiße Röstgase einströmen und entschwefelte Abbrände herausfallen, entweicht am anderen Ende, wo kontinuierlich frische, mit $FeSO_4$ imprägnierte Abbrände zugeführt werden, gekühlte, SO_3 und H_2SO_4 haltende Luft, die in der Kammer K_2 vom mitgerissenen Flugstaub befreit wird. Die Kiesabbrände-Zuführung geschieht durch Becherwerk und Schnecke. Der Kanal selbst ist eine lange eiserne Röhre, die durch einen Mechanismus in Rotation versetzt wird. Innen befinden sich Längslamellen (Fig. 478), die einmal die Kiesabbrände in möglichst innige Berührung mit den Gasen bringen und zweitens die Masse langsam dem Gasstrom entgegenfördern. Der Kanal ist, namentlich soweit es sich um die heiße Zone handelt, außen oder innen isoliert. Selbstverständlich ist es einerlei, ob die Abbrände in Staub- oder Stückform zur Verwendung kommen; doch ist bei Verwendung von Stückkiesabbränden deren vorherige Zerkleinerung vorteilhaft. Zum Imprägnieren der Abbrände eignen sich ganz vorzüglich die bei der nassen Kupferextraktion ohne vorherige chlorierende Röstung als lästiges Nebenprodukt auftretenden Ferrosulfatlaugen.

Als Reaktionsraum kann man auch ähnlich konstruierte Öfen benutzen, wie sie z. B. Lunge, Handbuch **1**, 228 u. a. O. beschreibt.

Patentanspruch. 1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid bezw. von Schwefelsäure bei gleichzeitiger Verbrennung des in den Kiesofenabbränden vorhandenen sulfidischen Schwefels, dadurch gekennzeichnet, daß die Röstgase bei niedriger Temperatur mit ferrosulfathaltigen Kiesabbränden in Berührung gebracht werden, wobei eine Bindung von SO_2 durch dieselben stattfindet, und hierauf durch Anwendung höherer Temperatur das gebundene SO_3 in Form von SO_3 wieder frei gemacht wird.

2. Ausführung des zu 1. gekennzeichneten Verfahrens in der Weise, daß den dem Kiesofen entströmenden ungereinigten Röstgasen kontinuierlich ferro-

sulfathaltige Kiesabbrände entgegengeführt werden, wobei eine innige Berührung der Kiesabbrände mit den Gasen zunächst bei niederer Temperatur und hierauf bei ihrer weiteren Entgegenführung bei höherer Temperatur stattfindet.

3. Die Herstellung von für die Ausführung des Verfahrens zu 1. besonders geeigneten ferrosulfathaltigen Abbränden in der Weise, daß man die gewöhnlichen Kiesofenabbrände mit den Zementwässern, welche bei der nassen Kupferextraktion ohne vorhergegangene chlorierende Röstung entstehen, imprägniert und trocknet.

Über die Absorption des Anhydrids in jener Fabrik empfange ich noch folgende Mitteilungen. Man verwendet gußeiserne Gefäße, mit Außenkühlung zur Ableitung der Reaktionswärme. Die SO_3-haltigen Gase werden in feinster Verteilung durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchgedrückt oder gesaugt. Will man nur Schwefelsäurehydrat machen, so genügt im allgemeinen ein derartiges Absorptionsgefäß; für rauchende Säure schaltet man zwei oder besser drei etagenweise hintereinander. Als Zulaufflüssigkeit nimmt man am besten bei Gewinnung von Oleum eine Schwefelsäure von über 93 Proz. H_2SO_4; für Schwefelsäurehydrat nimmt man ganz verdünnte Schwefelsäure oder direkt Wasser, das man durch ein Bleirohr regelmäßig einlaufen läßt. Die gewonnene Schwefelsäure, wenn nicht über 95 Proz. H_2SO_4, ist kristallklar; bei höherer Konzentration wird sie trübe. Der Grund hiervon ist, daß in der Säure bis 95 Proz. die geringen Mengen von Eisensalz, die aus den Apparaten herstammen, löslich sind, während die höher konzentrierten Säuren das Eisensulfat nicht in Lösung zu halten vermögen. Einzelne Fabriken legen daher den Lieferscheinen für höherprozentige Säure einen Zettel etwa folgenden Inhalts bei: „Für wasserhelle Säure wird keine Garantie geleistet. Etwa vorhandene Trübungen werden beseitigt, wenn man die Säure mit etwas Wasser verdünnt.“

[Ein Filter, wodurch man diese äußerst feinen Trübungen aus konzentrierter Schwefelsäure entfernen könnte, scheint nicht bekannt zu sein, und auch längeres Sedimentieren führt nicht zum Ziele.]

Nach dem D. R.-P. Nr. 135 887 (7. Febr. 1902) der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning kann die durch Arsen vergiftete Platinkontaktmasse wieder aktiviert werden, ohne daß man sie aus dem Apparate herausnimmt. Mischt man den in den heißen Kontakt eintretenden gereinigten Röstgasen Wasserdampf bei, so verliert der Kontakt zunächst in seiner Wirksamkeit noch mehr [durch die ebenfalls vergiftende Wirkung des Wassers vergl. S. 909]; aber mit dem aus dem Kontakt austretenden Gasgemisch von SO_2, O_2, SO_3 und H_2SO_4 entweicht allmählich alles Arsen. Man setzt die Zumischung von Wasserdampf zu den Röstgasen so lange fort, bis alle nicht flüchtigen Arsenverbindungen zerstört sind und im Kondensat kein Arsen mehr nachgewiesen ist. Läßt man dann wieder trockene Gase eintreten so erholt sich der Kontakt wieder und erreicht in kurzer Zeit wieder seine volle Wirksamkeit.

Das Verfahren der Höchster Fabrik ist in dieser selbst, ferner in Hruschau und in der Chemischen Produktenfabrik in Hamburg im Betriebe.

III. Das Schroeder-Grillo-Verfahren.

Dieses Verfahren ist erfunden von Dr. M. Schroeder und patentiert von ihm gemeinschaftlich mit der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo. Deutsche Patente Nr. 102 244 vom 17. Mai 1898 (Fischers Jahresbericht 1899, S. 366) und 115 333 (Fischer 1900, S. 325); Nr. 128 554 vom 2. April 1901; Nr. 138 695 vom 15. Sept. 1900. Englische Patente Nr. 25 158 von 1898; Nr. 17 034 vom 25. Sept. 1900 und Nr. 10 412 vom 20. Mai 1901.

Hierüber habe ich von Herrn Dr. M. Schröder folgende, im Wortlaut wiedergegebene Mitteilungen empfangen.

„Die Schwierigkeit des Absatzes der flüssigen schwefligen Säure (vergl. oben S. 333) war auch die Ursache, daß die Firma Grillo schon vor Eröffnung der SO_2-Anlage die Überführung eines Teils der hergestellten reinen SO_2 in Schwefelsäure ins Auge fassen mußte. Die Anwendung des Bleikammerprozesses schien für diesen Zweck nicht angebracht zu sein, weil die in den Bleikammern zu erzielende dünne Schwefelsäure einen zu niedrigen Marktwert hatte.

Dagegen stand damals die nach dem Kontaktprozeß zu gewinnende rauchende Schwefelsäure noch hoch im Preise, weil die Herstellung SO_2-reicher Kontaktgase nach Winklers Verfahren der Zersetzung von Schwefelsäure technische Schwierigkeiten bot und weil die mit direkter Verwendung von Röstgasen arbeitenden Anlagen, soweit bekannt wurde, unbefriedigende Resultate lieferten.

Bei dieser Sachlage schien die in Hamborn aus Röstgasen hergestellte reine schweflige Säure ein vorteilhaftes Ausgangsmaterial für die Herstellung reicher und reiner Gasgemische für den Kontaktprozeß zu sein. Auf Veranlassung der Firma Grillo stellte daraufhin die Badische Anilin- und Sodafabrik in ihrer Kontaktanlage zu Ludwigshafen mit Gasgemischen, die aus Hamborner flüssiger schwefliger Säure unter Beifügung von Luft gewonnen wurden, Versuche an, welche jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis führten.

Da indessen Laboratoriumsversuche, welche inzwischen auf der Zinkhütte zu Hamborn von Haenisch und Schroeder ausgeführt worden waren, sehr gute Umsetzungsresultate bei verhältnismäßig hoher Leistungsfähigkeit des Platins ergeben hatten, so entschloß sich die Firma Grillo, selbst eine fabrikmäßige Versuchsanlage für die weitere Entwickelung des Kontaktverfahrens zu errichten. Man ging dabei von der Annahme aus, daß die früheren wenig befriedigenden Ergebnisse des Kontaktprozesses vornehmlich dadurch herbeigeführt worden seien, daß die Berührung zwischen den Gasen und dem festen Reaktionsmedium nicht innig genug war, um annähernd sämtliche SO_2-Moleküle in SO_3 überzuführen. Es sollte daher bei der Versuchsanlage unter allen Umständen ein Vorbeigleiten der Gasmoleküle an der wirksamen Platinsubstanz durch möglichst vollkommene und gleichmäßige Ausfüllung des Reaktionsraumes verhindert werden, und da der ideale Zustand, die Platinmoleküle für sich im Reaktionsraum in gleichen

Abständen schwebend anzuordnen naturgemäß ausgeschlossen war, so blieb für die Verteilung des Platins im Prinzip kein anderes Mittel übrig als das schon längst angewandte, das Platin auf poröse, an sich ziemlich unwirksame Körper zu verteilen und diese zur Füllung der Reaktionsrohre zu benutzen. Aber in der Ausführung wurde insofern abgewichen, als im Gegensatz zu der früheren verhältnismäßig losen Aufhäufung der platinierten Substanz, speziell des platinierten Asbests, diesmal eine vollständig feste Packung angewandt wurde.

Die Füllung der schmiedeeisernen Kontaktrohre von 150 mm Durchmesser und 4 m Länge geschah in der Weise, daß auf eine Unterlage von feinem Steinmaterial ein dichter Propfen Platinasbest (mit 3 bis 10 Proz. Platingehalt) eingefüllt und letzterer mehrmals durch eine runde, an einer Stange befestigte Scheibe fest zusammengedrückt wurde. Um die Bildung sich fortpflanzender Kanäle auszuschließen, wurde abermals eine Steinschicht eingefüllt und hierauf wieder ein fester Asbestpropfen von etwa 8 cm Höhe. Derartige festgepackte Doppelschichten wurden etwa 15 in jedes Kontaktrohr eingesetzt. Von diesen Rohren, deren vorderer Teil für die Vorwärmung der Gase freiblieb, wurden je fünf zu einer Gruppe vereinigt in ein Ofengewölbe gelegt und zwar so, daß der vordere für die Gasvorwärmung dienende leere Raum über der Feuerung zu liegen kam, während der gefüllte Teil von den Abgasen umspült wurde. Die Temperatur des Ofens nahm von vorn nach hinten ab und wurde nach Maßgabe eines Pyrometers so reguliert, daß in der Mitte eine Temperatur von 400 bis 420° C., welche sich als günstigste für die Umsetzung ergeben hatte, vorhanden war [1]). Da ein großer Widerstand der Kontaktmasse vorauszusehen war, so wurde an Stelle der bisher üblichen Ventilatoren ein Cylinderkompressor vorgesehen, welcher so eingerichtet war, daß er zugleich die Mischung des SO_2-Gases mit atmosphärischer Luft in den zweckmäßigen Verhältnis von 25 Vol. SO_2 auf 75 Vol. Luft selbsttätig bewirkte (D. R.-P. Nr. 42 215).

Der Betrieb der Anlage ergab, daß der Widerstand der Kontaktmasse bei normalem Gasstrom etwa 0,8 bis 1,0 Atmosphären betrug, also ziemlich beträchtlich war, daß aber auch andererseits infolge der innigen Berührung der Gase mit der Platinsubstanz eine Umsetzung erzielt wurde, die alle früheren Resultate bedeutend übertraf. Die Leistungsfähigkeit eines jeden Kontaktrohres betrug etwa 300 bis 400 kg SO_3 pro Tag bei einer Ausbeute von 95 Proz. der Theorie.

Die in dem genannten Patent Nr. 42 215 vorgesehene Anwendung von größerem Überdruck als zur Überwindung des Widerstandes der Kontaktsubstanz erforderlich, welcher den Aufenthalt der Gase im Reaktionsraum verlängern und die Zusammenlegung der aktiven Gasmoleküle begünstigen sollte, erwies sich schon in der Versuchsanlage als überflüssig und kam in den späteren Fabrikbetrieben nirgends mehr zur Anwendung.

---

[1]) Bei der Ausführung der Anlage in Ludwigshafen durch Herrn Dr. Schroeder wurde die Temperatur des äußeren Kontaktraumes in allen Punkten gleichmäßig gehalten. G. L.

Auf Grund der in der Versuchsanlage zu Hamborn erhaltenen günstigen Resultate entschloß sich die Badische Anilin- und Sodafabrik im Jahre 1887 zur fabrikmäßigen Ausführung des Verfahrens, und zwar unter gleichzeitigem Verzicht der Firma Grillo auf die eigene Fabrikation von SO_3 während eines 10jährigen Zeitraumes. Außer der im Jahre 1887 in Ludwigshafen a. Rhein erbauten und längere Jahre betriebenen SO_3-Anlage sind später noch einige kleinere Anlagen von anderen Firmen nach demselben System errichtet worden, von denen noch heute einige mit gleichgebliebener Kontaktwirkung im Betriebe sind[1]).

Als im Jahre 1897 die Karenzzeit für die Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals Wilhelm Grillo abgelaufen war, traf sie von neuem Maßnahmen, die SO_3-Fabrikation nach dem Kontaktverfahren auf ihrer Zinkhütte zu Hamborn aufzunehmen. Nachdem bei dem Betrieb des wieder aufgestellten alten Versuchsofens festgestellt war, daß die prozentuale Umsetzung bei Verwendung von 6 bis 7 Vol. SO_2-haltigen Röstgasen unter den gleichen Verhältnissen mindestens ebenso günstig ist als bei den früher verwendeten reichen SO_2-Gasen, ging die Aktiengesellschaft für Zinkindustrie in Verbindung mit Dr. M. Schroeder dazu über, das bisherige Verfahren auf die direkte Verarbeitung von Blenderöstgasen einzurichten. Da das Verfahren bei Verwendung der dünnen Röstgase nur rentabel sein konnte, wenn es gelang, den Arbeitswiderstand der bisherigen Kontaktmasse erheblich herabzusetzen, ohne dabei an Ausbeute einzubüßen, so mußten die Bestrebungen zunächst auf die Auffindung einer möglichst porösen und widerstandsfähigen Kontaktmasse gerichtet werden. Es war außerdem der Umstand in Erwägung zu ziehen, daß die Gefahr des Nachlassens der Kontaktwirkung bei Verwendung selbst gut gereinigter Röstgase eine erheblich größere ist als bei den absolut reinen Gasgemischen aus gereinigter schwefliger Säure und filtrierter Luft. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen war bekannt, daß der Platinasbest bei Anwendung vollständig reiner Gase eine unbegrenzte Wirksamkeit besitzt, daß aber seine katalytische Leistungsfähigkeit bei Verarbeitung nicht völlig reiner Gase allmählich zurückgeht und daß dann eine Wiederbelebung, anders als durch das umständliche Verfahren der Übertragung des Platins auf neues Asbest, so gut wie ausgeschlossen ist.

Diese Schwierigkeit der Regeneration führte dazu, daß man die bisherigen in gegebener Form vorliegenden Unterlagen für das Platin durch lösliche Salze zu ersetzen suchte, bei welcher die Wiederbelebung infolge der leichten Erneuerung der Oberfläche und der Porosität dieser Körper sich weit einfacher gestalten mußte als bei platiniertem Asbest, Bimsstein u. s. w. Die in dieser Richtung

---

[1]) Nach mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik direkt gemachten Mitteilungen hat diese Firma schon 1881 Versuche mit Röstgasen angestellt, also lange ehe sie das Verfahren von Grillo-Schroeder übernahm. Die Versuche mit dem letzteren in Ludwigshafen konnten wegen der ungenügenden Einrichtungen nicht ausschlaggebend sein. Der Vertrag mit Grillo hinderte übrigens diese Firma nicht an der Fortbetreibung ihrer Versuchsanlage mit flüssigem SO_2 und überhaupt gar nicht an der Verfolgung von Verfahren von SO_3 aus Röstgasen. G. L.

angestellten Versuche ergaben bald, daß man auf sehr einfachem Wege nicht nur Kontaktkörper von leichter Regenerierbarkeit und sehr großer Porosität erhalten kann, sondern auch, daß eine Anzahl dieser Salze, z. B. die schwefelsaure Magnesia, auch wegen der besseren katalytischen Wirkung der daraus hergestellten Kontaktkörper den bisherigen Trägern, wie Asbest, Bimsstein, Ton u. s. w., entschieden vorzuziehen seien. Diese in allen Kulturstaaten durch Patent geschützten Kontaktkörper (D. R.-P. Nr. 102 244) können in einfachster Weise durch Mischung oder Tränkung der betreffenden Salze mit dünner Platinsalzlösung hergestellt werden. Da die Reduktion des Platins ohne Beihilfe anderer Substanzen beim Überleiten der heißen SO_2-haltigen Kontaktgase von selbst vor sich geht, so sind keine besonderen Reduktionsmittel erforderlich; doch kann selbstredend die Reduktion durch Beimischen organischer Körper, welche später verbrennen, wie Zucker, Öl, Leim u. s. w., beschleunigt werden. Auch die Porosität der Körper kann durch Beimischen derartiger gasbildender Stoffe noch erhöht werden.

Zur Verminderung des Widerstandes der Kontaktmasse gegen das Passieren der Gase wurden anstatt der früheren engen Rohre solche von erheblich größerem Querschnitt in Benutzung genommen. Da indessen bald erkannt wurde, daß die Reaktionsfähigkeit des bisher gebräuchlichen hohen Platingehaltes durch das übergeleitete Gasquantum nicht voll ausgenutzt wurde, so ging man in Hamborn allmählich zu immer größerer Verdünnung des Platins in den angewandten Magnesiumsulfatkontaktkörpern über. Es zeigte sich, daß man auf ein Hundertstel des früheren Platingehaltes und noch weiter herabgehen konnte, ohne ein nennenswertes Nachlassen der Kontaktleistung herbeizuführen.

Um auch andererseits durch einfache Vergrößerung des Querschnittes den Widerstand der Masse beliebig herunterdrücken zu können, entschloß man sich in Hamborn, an Stelle der Vielzahl der einzelnen Kontaktrohre einen einheitlichen Kontaktraum von großem Querschnitt, ähnlich wie bereits von Deacon (engl. Patente Nr. 753 und 1682 vom Jahre 1871) beschrieben, anzuwenden. Dieser Apparat wurde in der von Lunge beschriebenen Weise (Sodaindustrie, 2. Aufl., **1**, 790) derartig betrieben, daß man die SO_2-Gase zunächst in einem Röhrensystem auf Reaktionstemperatur vorheizt und alsdann in den eigentlichen Kontaktraum überführt. Da die Reaktion unter Entwickelung der frei werdenden Reaktionswärme einen lebhaften Fortgang nimmt, so brauchen diese Apparate nicht weiter erhitzt, sondern nur durch gute Isolierung gegen Wärmeverlust geschützt zu werden. Der Betrieb dieser Apparate ergab jedoch, daß die Ausbeute in denselben keine vollkommene war, sondern nur 85 bis 90 Proz. der theoretischen betrug. Wenn auch im Prinzip die Reaktion schon mit Gasen von etwa 250° C. Vorwärmung eingeleitet werden kann, da die erste SO_3-Bildung bereits dicht über 200° C. beginnt und eine günstige Reaktionstemperatur fortschreitend durch die eigene Wärmebildung erreicht werden muß, so konnte doch durch Gasanalysen und Temperaturmessungen festgestellt werden, daß dieser Fortschritt der Reaktion nur im Inneren der Kessel stattfindet, während die an den Wänden emporsteigenden Gaspartien trotz besten Wärmeschutzes mehr Wärme verloren, als für den Fortgang der Reaktion entbehrlich war.

Diesem Übelstand einer ungleichen und teilweise unzureichenden Reaktionstemperatur konnte jedoch durch zwangsweise Mischung der Gase im Innern der einfachen oder zusammengesetzten Kesselapparate abgeholfen werden. Derartige Kessel- oder Kammerapparate (Engl. Pat. Nr. 17034, 1900) haben sich im Betriebe gut bewährt und stehen in den Umsetzungsergebnissen den zusammengesetzten Röhrenapparaten in keiner Weise nach. Der Widerstand der Kontaktmasse kann bei diesen Apparaten durch einfache Vergrößerung des Querschnittes in beliebiger Weise heruntergedrückt werden, so daß die Leistungsfähigkeit von rotierenden Gebläsen für die Gasbeförderung vollständig ausreicht.

Eine Verbesserung in der Anordnung der Kontaktmasse wurde später noch dadurch getroffen, daß die Masse in geschmolzenem Zustande mit Hilfe eines heißen Luft- oder Gasstromes in den Kontaktapparaten selbst in zusammenhängender schwammartiger Form aufgebaut wurde (D. R.-P. Nr. 128554). Es wird hierdurch nicht nur eine große Porosität erzielt, sondern auch durch das Zusammenbacken der ganzen Masse wird verhindert, daß einzelne Teile in dem starken Gasstrom mit fortgerissen werden können.

Die Absorption der gebildeten SO_3-Gase geschieht, nachdem dieselben gekühlt sind, in eisernen Apparaten mittels Schwefelsäure. Hierbei kann entweder Oberflächenabsorption, Tauchung, Berieselung oder Zerstäubung der Absorptionssäure im SO_3-Gasstrom angewandt werden. Falls keine dünne Schwefelsäure aus anderen Betrieben vorhanden ist, wird die erforderliche Absorptionssäure regelmäßig durch Verdünnung der im Betrieb gewonnenen starken Säure mit Wasser unter gleichzeitiger Kühlung hergestellt.

Für die Kühlung, Reinigung und Trocknung der Röstgase behufs Verwendung derselben für den Kontaktprozeß haben sich in vielen Fällen die von Rath angegebenen Hilfsmittel (Patentschrift Nr. 22118), deren Wirkung im wesentlichen auf die langsame Filtration der Gase durch mit Schwefelsäure berieselten Koks beruht, als ausreichend erwiesen. Die vorgeschriebene geringe Geschwindigkeit der Gase von höchstens 6 cm pro Sekunde erfordert einen sehr weiten Querschnitt der niedrigen Türme und gestattet andererseits die Anwendung von sehr feinem Koksmaterial, ohne daß sich ein nennenswerter Widerstand gegen das Passieren der Gase bemerkbar macht. Zur Verstärkung der Filtrationswirkung können auch Apparate mit feinfaserigem Material, wie Asbestwatte, angewandt werden, die bereits in den älteren Kontaktanlagen für die Reinigung der Gase Verwendung fanden. Diese Reinigung der Gase in Verbindung mit der Trocknung durch Schwefelsäure ist zur Entfernung von Flugstaub, Nebeln, Sublimaten und Feuchtigkeit aus den Gasen vollständig ausreichend, sie genügt jedoch nicht zur Reinigung der Gase von schädlichen gasförmigen Bestandteilen, die sich aus manchen Erzen beim Rösten entwickeln können.

Von diesen für den Kontaktprozeß nachteiligen Gasen hat sich in Hamborn das Fluorsiliciumgas besonders schädlich erwiesen, welches sich bei Röstung fluorhaltiger Erze in den Öfen und Kanälen entwickelt und, wenn es nicht durch Zersetzung beseitigt worden ist, nachher unter dem Einflusse der Kontaktmasse in der Weise zerlegt wird, daß dichte Schichten Kieselsäure auf den

Kontaktkörpern abgelagert werden, welche diese einhüllen und vollständig unwirksam machen.

Außer dem Fluorsilicium kann als schädliches Gas für die Kontaktkörper vornehmlich noch Arsenwasserstoff in Betracht kommen, dessen nachteilige Wirkung auf die katalytische Eigenschaft des Platins schon früher bekannt war (Graham-Otto, 5. Aufl., 1. Abteil., S. 144 bis 145). In Hamborn und in einer ganzen Reihe anderer SO_3-Anlagen konnte jedoch das Auftreten dieses Gases nicht nachgewiesen werden, wahrscheinlich, weil die eventuellen Bedingungen seiner Bildung — die Anwendung leicht zersetzbarer eiserner Gasleitungsrohre u. s. w. — nicht vorlagen. Die in den Gasen enthaltene sublimierte arsenige Säure läßt sich dagegen ebenso wie der übrige Flugstaub durch Filtration der Gase vollständig beseitigen.

Sollte bei ungenügender Reinigung der Gase die Kontaktwirkung allmählich zurückgehen, so ist hin und wieder eine Auffrischung der Kontaktkörper erforderlich, besonders um die nachteilige Wirkung der Kieselsäureeinhüllung aufzuheben. Dies geschieht am einfachsten durch Besprengung der Kontaktkörper mit dünner Königswasserlösung, wodurch das Platin aus der Kieselsäureumklammerung befreit und gleichzeitig die Bildung einer neuen porösen Oberfläche der Körper herbeigeführt wird.

Geringe Spuren von Arsen, welche etwa von der Kontaktmasse aufgenommen wurden, werden durch obige Regeneration gleichfalls entfernt, da sie durch das Königswasser in Arsenchlorür übergeführt werden, das sich beim Anheizen der Kontaktkörper im heißen Luftstrom verflüchtigt.

Wenn schließlich der Gehalt der Kontaktkörper an Kieselsäure, Eisen u. s. w. so groß wird, daß die obige Regeneration keinen ausreichenden Erfolg mehr gibt, so muß das Platin und das Trägersalz auf nassem Wege von den Verunreinigungen getrennt werden.

Nach dem Grillo-Schroederschen Verfahren sind bereits 10 Anlagen im Betrieb, davon 4 in Deutschland, während 12 weitere Anlagen, davon wieder 4 in Deutschland, im Bau begriffen sind."

Zu diesen Mitteilungen des Herrn Dr. Schroeder mögen noch Auszüge der von ihm mit der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo genommenen Patente nachgetragen werden. Nach D. R.-P. Nr. 102 244 benutzt man statt der bisherigen festen Unterlagen für Kontaktkörper (Asbest u. dergl.) lösliche Salze der Alkalien oder anderer Basen, deren Lösung mit der Lösung des Platinsalzes gemischt wird. Man dampft ein, trocknet die entstehenden Salzkrusten und zerkleinert sie zu annähernd gleichem Korn. Das dabei abfallende Pulver wird von neuem in Wasser gelöst und wie vorher behandelt. Dieses Material wird direkt in die Kontaktapparate eingefüllt; die Abscheidung des Platins im fein verteilten metallischen Zustande erfolgt von selbst bei der Erhitzung bezw. bei Einleitung des Prozesses. Die hier zu verwendenden Salze müssen entweder feuerbeständige Sulfate oder Salze einer in der Hitze stärkeren Säure, z. B. der Phosphorsäure sein. Das Platin scheint auch im Inneren dieser Massen zur Wirkung zu kommen, infolge der durch das Entweichen des Kristallwassers hervorgerufenen großen Porosität. Sie sind

ferner sehr leicht regenerierbar, wenn sie durch Flugstaub u. dergl. mit einer schwer durchdringbaren Schicht überzogen worden sind. Man braucht dann nur die Kontaktkörper mit Wasser anzurühren und wieder einzudampfen, wobei sich der Flugstaub in der ganzen Masse bis zur Unschädlichkeit verteilt; schließlich kann man auch das Platin wieder isolieren, indem man den von der Salzlösung getrennten Schlamm mit konzentrierter Salzsäure kocht, wobei das Platinschwarz zurückbleibt.

Nach dem deutschen Patente Nr. 115 333 soll man die in der Kontaktmasse abgeschiedenen Sublimate und flüchtigen Metalle, wie Arsen, Antimon, Quecksilber u. s. w. ohne Entfernung aus dem Apparate durch Behandlung mit einem Chlorstrome entfernen. Zuerst wird der SO_2-Strom abgestellt, dann das SO_2 durch einen Luftstrom verdrängt und dann der Luft Chlor aus einer Bombe beigemengt, bis die Untersuchung der Gase zeigt, daß sie keine der obigen Körper mehr enthalten. Die gewöhnliche Hitze des Kontaktofens, oder auch eine etwas geringere, ist dafür ausreichend. Falls Oxyde obiger Körper vorhanden sind, kann man sie vor Einleiten des Chlors durch Leuchtgas, Kohlenoxyd und dergleichen reduzieren.

Nach dem englischen Patente Nr. 17 034, 1900, soll man die Röstgase mit etwa 6 Proz. SO_2 auf den Boden einer Kammer leiten, wo sie auf 260 bis 280° erhitzt werden, dann durch verschiedene Schichten der auf eisernen Sieben ausgebreiteten Kontaktsubstanz und schließlich in den Absorptionsapparat für SO_3. Die eisernen Siebplatten bringen eine gute Mischung der Gase und gleichförmige Temperatur hervor, die man durch seitlich eingeführte Pyrometer kontrolliert. Während der Reaktion kann die Temperatur auf 500 bis 520° steigen, die der Abzugsgase auf 350 bis 400°. Größere Apparate bestehen aus mehreren, durch Röhren abwechselnd oberhalb und unterhalb der Kontaktmasse verbundenen Apparaten. Die Mischung der von einer Kammer zur nächsten streichenden Gase wird dadurch befördert, daß man sie durch einen engen Kanal in eine größere Kammer treten läßt, ehe sie wieder an neue Kontaktmasse kommen. Hierdurch kann man auf eine Umwandlung von 96 bis 98 Proz. kommen, gegenüber nur 85 bis 90 Proz. bei unvollkommener Mischung, weil dann im Inneren eine zu große und in der Nähe der Außenwände eine zu niedrige Temperatur entsteht.

Die Patentansprüche sind folgende: 1. Verwendung für die katalytische Darstellung von SO_3 ohne äußere Temperaturregulierung eines Kontaktapparates mit Scheidewänden, die eine oder mehrere Öffnungen haben, durch die der heiße Gasstrom hindurchstreichen muß, nachdem er durch eine gewisse Menge Kontaktsubstanz gestrichen ist, um auf diesem Wege gründlich gemischt zu werden, ehe sie zu einer neuen Menge Kontaktsubstanz gelangen. 2. Verbindung verschiedener Kontaktgefäße durch Röhren in solcher Art, daß die Gase beim Übergange aus dem einen Gefäße in das andere gründlich gemischt werden.

Eine noch porösere Kontaktmasse als sonst wird nach D. R.-P. Nr. 128 554 und dem englischen Patent von Grillo und Schroeder Nr. 10 412, 1901 dadurch erzielt, daß man in dem „Träger“ Poren erzeugt, während er noch im Trocknen begriffen und im teigigen Zustande ist, indem man einen Gasstrom

von derselben Stärke wie beim normalen Gebrauche der Kontaktmasse hindurchbläst. Passende Substanzen als „Träger", abgesehen von den in früheren Patenten erwähnten, sind Ton, mit Wasser zu Teig angemachter Gips, und in ihrem eigenen Kristallisationswasser schmelzende Salze. Man kann auch die Darstellung der Wasser im Kontaktofen selbst vornehmen. Im Patente ist diese Operation mit den dazu dienenden Apparaten genauer beschrieben.

Gerade vor Abschluß dieses Werkes sind einige ausführliche Mitteilungen über das Schroeder-Grillo-Verfahren im Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, p. 348 ff. erschienen. Die erste derselben, von Franz Meyer, gibt einen geschichtlichen Überblick über die Entwickelung des Verfahrens, der den oben wiedergegebenen Mitteilungen nichts Wesentliches hinzufügt.

G. C. Stone (a. a. O., S. 350 f.) spricht über die technische Seite des Verfahrens. Er hebt hervor, daß das Arsen für den Prozeß sehr schädlich ist, daneben aber auch das aus fluorhaltiger Blende entstehende Siliciumtetrafluorid, welches man auf einfachem Wege zu entfernen gelernt hat, dann auch Chlor und Chlorwasserstoff. Bei richtiger Reinigung der Gase behält die Kontaktmasse eine Wirkung von 96 Proz. Umwandlung und darüber oft über ein Jahr hinaus. Behufs ihrer Regenerierung wird sie auf einem zementierten Boden ausgebreitet, mit einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure und etwas Zucker zu einem steifen Brei angemacht, einige Tage sich selbst überlassen, dann bis zur Entfernung des Wassers und der Säuren erhitzt, abgekühlt und gemahlen. Sie wirkt dann öfter eher noch etwas besser als im frischen Zustande. Zur Zeit sind 23 Fabriken nach Schroeders System im Betrieb oder Bau (7 in Deutschland, 2 in Rußland, 1 in Polen, 1 in Italien, 2 in Frankreich, 1 in Chile, 1 in Mexiko, 2 in Südafrika, 6 in den Vereinigten Staaten); sie arbeiten mit Blende, Pyriten, Rohschwefel und (eine) mit geringhaltigem Golderz. Die Ausgangsmaterialien sind von sehr ungleichen Graden der Reinheit, was sehr verschiedene Arten der Reinigung der Gase zur Folge hat. Zunächst kommt immer ein Staubfänger irgend welcher Art, dann ein Kühler, in dem die Gase auf gewöhnliche Temperatur heruntergebracht werden, dann Scrubbers oder Türme von verschiedener Art, je nach den vorhandenen Verunreinigungen, um die Gase zu waschen und auch zu trocknen; dann folgt der wichtigste Teil, nämlich die Filter, in denen das meiste Arsen, Selen u. s. w. entfernt werden. Von hier werden die Gase abgesaugt und durch die Vorwärmer getrieben, wo sie auf 300 bis 400° kommen und sofort in den Kontaktapparat eintreten, in dem keine besondere Temperaturregulierung stattfindet. Dabei kommen u. a. Gefäße zur Anwendung, die groß genug sind, um 10 Tons Säure von 66° B. am Tage zu liefern. Dann werden die Gase auf etwa 50° abgekühlt und treten nun in die Absorptionsapparate, die von außerordentlich verschiedener Form sind, aber bei richtiger Führung sämtlich eine vollkommene Zurückhaltung aller Dämpfe bewirken. Wo nur Säure unter 100 Proz. H_2SO_4 gemacht werden soll, dienen am besten Turmapparate zur Absorption; für rauchende Säure eignen sich horizontale Cylinder, gefolgt von einem Turme. Man kann direkt Oleum mit bis 40 Proz. SO_3 herstellen.

Zur Kontrolle wird jede Stunde das Schwefeldioxyd in den Eintritts- und Austrittsgasen durch die Reichsche Methode bestimmt. Die Reinheit der Gase wird am besten dadurch untersucht, daß man kontinuierlich einen kleinen Strom durch ein mit Watte gefülltes Rohr bläst, welches nach mehreren Wochen keinen Absatz oder Mißfärbung zeigen soll.

Die Umwandlung ist sehr gleichförmig, z. B. in einer Fabrik im Monat Minimum 94,47, Maximum 97,76, Durchschnitt 96,68 Proz.; in einer anderen während 77 Tagen Minimum 91,48, Maximum 97,43, Durchschnitt 95,39 Proz. Dabei ist es gleichgültig, ob man Röstgase von 3 bis 4 Proz., oder solche von 6 bis 7 Proz. SO_2 anwendet. Gesamtausbringen etwa 95,01 Proz. des auf den Schwefel theoretisch berechneten. Die Stillstände aus allen Ursachen überschreiten nicht 20 Stunden im Monat. Die Anlagekosten sind geringer als die eines Kammer- und Konzentrationssystems von gleicher Leistung. Die Gestehungskosten von Säure oberhalb 60° B. sind geringer als mit Bleikammern; bei 50° und vielleicht bei 60° ist bisher noch kein Vorteil vorhanden. Große Aussicht hat die Kombination mit Kammersystemen, um ohne Konzentrationsapparat gleich starke Säure zu erhalten.

Drittens berichtet C. L. Reese (a. a. O. S. 351 ff.) über experimentelle Untersuchung des Prozesses, ausgeführt im Laboratorium. Seine Versuche sind sehr interessant, teilweise aber so auffallend denen anderer Forscher widersprechend, daß weitere Forschungen in dieser Richtung angezeigt scheinen. Dies gilt in erster Linie von dem Einflusse der Verunreinigungen auf den Kontaktprozeß nach dem Schroederschen Verfahren. Reese findet, daß Wasser hier kein Kontaktgift ist, sondern die Gase geradezu mit Feuchtigkeit gesättigt sein dürfen, ehe sie in den Kontaktapparat eintreten, obwohl man dies in der Praxis wegen der Anwendung von gußeisernen Gefäßen nicht zulassen darf. Weder CO_2 noch CO schaden der Kontaktwirkung; ebenso wenig Schwefel in fein verteilter Form. Chlorwasserstoffgas reduziert die Umwandlung sofort auf 42 Proz., Chlor auf 57 Proz.; ähnlich wirkt Siliciumtetrafluorid. Wenn die Verunreinigung aufhört, steigt die Umwandlung bald wieder auf den normalen Grad. Arsen wirkt enorm schädigend und kann die Umwandlung auf 0° herabbringen; durch Chlorwasserstoffgas, am besten gemischt mit SO_2-haltigem Röstgas, kann es aus der Kontaktmasse vollständig entfernt werden.

Bleisulfat, Arsen, Selen und Schwefel können auch in dem Nebel von Schwefelsäuretröpfchen vorkommen, der stets im Röstgase vorkommt und durch Waschen mit Wasser oder Schwefelsäure nicht entfernt werden kann, wohl aber durch Filtration, sobald das Filtermaterial sich mit der darin kondensierten Säure benetzt hat. Alsdann zeigt sich das Gas vollständig von festen und flüssigen Verunreinigungen befreit, wovon man sich überzeugt, indem man es kontinuierlich durch Watte streichen läßt [vergl. oben bei Stone], oder auf optischem Wege, indem ein von einer Linse reflektierter Sonnenstrahl, der durch ein das Gas enthaltendes Gefäß geworfen wird, dort unsichtbar ist [Tyndalls Probe].

Die Umwandlung beginnt bei 330 bis 340° und ist bei 425° am besten, doch ist zwischen 400° und 435° nur ein sehr kleiner Unterschied. Beschädigte,

z. B. durch Arsen verunreinigte Kontaktmasse braucht höhere Temperaturen. Während bei Platinasbest eine genaue Temperaturregulierung erforderlich scheint, ist dies bei der Schroederschen Masse nicht nötig; man braucht nur das Gas auf 400° vorzuwärmen und dem Kontaktapparat das Übrige zu überlassen. In der ersten der vier „Sektionen" desselben steigt die Temperatur durch die Reaktionswärme um etwa 100°, und hier findet 85 bis 90 Proz. der Umwandlung statt; dann sinkt die Temperatur und fällt schließlich unter die Eintrittstemperatur.

Die Absorption des gebildeten SO_3 geschieht besser durch Schwefelsäure als durch Wasser, am besten, wenn die Dampfspannung der Säure Null ist. Bei Vorhandensein von Wasserdampf entstehen aus dem Anhydrid äußerst kleine Tröpfchen von Schwefelsäure in Form eines Nebels, der sich weder durch Säure von irgend welcher Konzentration, noch durch Alkalien genügend kondensieren läßt, dagegen mittels Filtration durch mehrere Schichten von feuchtem Asbest oder Watte.

IV. Verfahren des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim.

Ehe dieses Verfahren im Näheren beschrieben wird, wollen wir die Schritte anführen, welche zur praktischen Einführung des Eisenoxyds als Kontaktsubstanz geführt haben.

Wie wir gesehen haben (S. 887), ist Eisenoxyd schon seit langem als ein katalytisch wirkender Körper erkannt worden, der die Vereinigung von SO_2 und O zu SO_3 bewirken kann, und sind Versuche zur Verwertung dieser Eigenschaft auch im großen, jedoch erfolglos, schon früher vorgenommen worden. Ferner haben wir gesehen (S. 348 ff.), daß auf der anderen Seite Schwefeltrioxyd als regelmäßiger Bestandteil der gewöhnlichen Kiesofengase erkannt worden ist, und daß man selbst vorgeschlagen hat, dieses SO_3 als solches ohne weitere Umsetzung zu gewinnen (S. 881).

Ich hatte selbst zur Aufklärung dieses Gegenstandes durch die in den Berl. Ber. 1878, **10**, 1824 und in der Chem.-Ztg. 1883, S. 29 gemachten Veröffentlichungen beigetragen, worin ich zeigte, daß man die Menge des SO_3 im Röstgase ganz bedeutend vermehren kann, wenn man das Gas durch eine Schicht von rotglühendem Kiesabbrand, d. i. Eisenoxyd, leitet. Ich kam damals bis auf eine Umwandlung von 18 Proz. des SO_2 in SO_3, verfolgte aber diesen Gegenstand nicht weiter, weil die von mir ausgesprochene Absicht erreicht war, nämlich den in den Kiesöfen sich abspielenden Vorgang zu studieren und die Bildung von SO_3 bei diesem Vorgange aufzuklären. Ich kam damals nicht auf den Gedanken, daß man vielleicht durch Verlängerung der Wirkung dahin kommen könne, ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid im fabrikmäßigen Maßstabe werde ausarbeiten können. Dies war vielleicht eine Schädigung meiner Privatinteressen; aber ich verdiene gewiß nicht den im D. R.-P. Nr. 107 995 gegen mich erhobenen Vorwurf, wonach ich erklärt haben solle, daß meine Versuche meiner Meinung nach die Frage über die Verwendbarkeit der Reaktion für den Großbetrieb definitiv erledigt

hätten, und wonach ich mithin die chemische Welt irre geführt haben solle. Wie ich in Zeitschr. für angew. Chem. 1900, S. 80 nachgewiesen habe, ist das in jenem Patent aus meinen Arbeiten gegebene Zitat unrichtig; ich hatte die von mir damals gar nicht gestellte Frage, wie weit man durch Benutzung der Kontaktwirkung des Eisenoxyds in der Umwandlung von SO_2 zu SO_3 kommen könne, und überhaupt eine praktische Ausnutzung dieser Reaktion mit keinem Worte berührt und hatte mich eben ausschließlich mit den sich bei der Röstung von Schwefelkies abspielenden Vorgängen beschäftigt. Es ist aber gewiß nicht unmöglich, daß meine Veröffentlichungen von 1878 und 1883 vielleicht doch gerade den Anstoß dazu gegeben oder mindestens dazu mitgewirkt haben, daß dieser Gegenstand von anderer Seite aufgenommen worden ist und zu praktisch verwertbaren Resultaten geführt hat.

Die von dem Vereine chemischer Fabriken in Mannheim patentierten Verfahren sind erfunden von Dr. Adolf Clemm und Dr. Hasenbach. Es sind: Deutsche Patente Nr. 106 715 vom 31. Juli 1898 (Fischer 1899, S. 357); Nr. 107 995 vom 31. Juli 1898 (Fischer 1899, S. 362); Nr. 108 445 vom 9. Dezember 1898 (Fischer 1900, S. 318); Nr. 108 446 vom 17. Dezember 1898 (Fischer ebend.); Nr. 136 134 vom 13. Dezember 1899. Anmeld. P. 13 453 IV. 12. i. Englische Patente: (Verein) Nr. 17 266 vom 10. August 1898; (Verein) Nr. 1859 vom 26. Januar 1899; (Verein) Nr. 3185 vom 13. Februar 1899; (Clemm) Nr. 15 151 vom 22. Juli 1899; (Verein und Clemm) Nr. 24 748 vom 12. Dezember 1899; (Verein und Clemm) Nr. 4610 von 1901. U. S. P. (Clemm und Hasenbach) Nr. 690 133 vom 31. Dezember 1901.

Über das Verfahren des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim sind mir von dieser Firma folgende Mitteilungen gemacht worden.

„Die unserem Verfahren zu Grunde liegenden Prinzipien bestehen:

1. In der Abröstung des Kieses mit getrockneter Luft zum Zweck der Erzeugung eines trockenen Röstgases.

2. In der stufenweisen Umsetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid in zwei getrennten Kontakträumen, von denen der eine mit Eisenoxyd und der andere mit Platin beschickt ist.

Das in jedem der beiden Kontakträume gebildete Schwefelsäureanhydrid wird zweckmäßig in je einer besonderen Absorptionsanlage absorbiert.

3. Hinter der Absorptionsanlage für das im Eisenoxydkontaktraum gebildete Schwefelsäureanhydrid ist eine Filtrieranlage für die aus dieser Absorption entweichenden Gase eingeschaltet zum Zweck der Zurückhaltung der letzten, für die Platinkontaktmasse schädlichen Verunreinigungen.

Auf dieses Verfahren wurden die nachstehenden Deutschen Reichs-Patente erteilt bezw. angemeldet: Nr. 107 995 vom 31. Juli 1898; Nr. 108 445 vom 9. Dezember 1898, Zusatz zu Nr. 107 995; Nr. 106 715 vom 31. Juli 1898; Nr. 108 446 vom 17. Dezember 1898, Zusatz zu Nr. 107 995; Patentanmeldung V, Nr. 3759 vom 12. Januar 1899.

Der für die Durchführung des Verfahrens benutzte Apparat besteht in einem Kiesröstofen, der sich von den gebräuchlichen Öfen dadurch unterscheidet,

daß er im Mauerwerk mit Eisen gepanzert ist, und daß sämtliche Arbeitstüren gegen bearbeitete Flächen luftdicht angepreßt werden können, so daß der Eintritt ungetrockneter Luft durch das Mauerwerk und die Arbeitsöffnungen nach Möglichkeit verhütet wird.

Das für die Abröstung erforderliche Quantum getrocknete Luft wird dem Ofen durch Rohrleitungen, die unter dem Röstraum münden, zugeführt.

Die Trocknung der Luft geschieht in Türmen, die mit konzentrierter Schwefelsäure berieselt werden.

Die in diesem Ofen erzeugten Röstgase treten mit der Temperatur, die sie im Ofen erhalten haben, in einen senkrechten, ebenfalls mit Eisen gepanzerten Schacht, der mit stückigem Eisenoxyd gefüllt ist; die Schicht des Eisenoxyds hat eine Höhe von 2 bis 3 m.

Ihre Lagerung erfolgt auf einem Drehrost, durch den die ausgenutzte Kontaktmasse entfernt werden kann; der Ersatz dieser entfernten, ausgenutzten Kontaktmasse erfolgt im oberen Teil des senkrechten Schachtes.

In ihm vollzieht sich beim Durchstreichen der glühenden Röstgase durch die eisenoxydhaltige Füllmasse die Umsetzung der schwefligen Säure der Röstgase in Schwefelsäureanhydrid im Betrage von 60 bis 65 Proz., während zu gleicher Zeit das Arsen der Röstgase an das Eisenoxyd chemisch gebunden wird.

Aus diesem Schacht treten die nun zu etwa zwei Drittel des Betrages der schwefligen Säure in SO_3 umgesetzten Röstgase in Kühlapparate und von hier aus in Absorptionsapparate, in denen das im Eisenoxydkontaktraum gebildete Schwefelsäureanhydrid absorbiert wird.

Am Ende dieser Absorptionsanlage wirkt ein Ventilator, der die Gase durch den bis jetzt beschriebenen Teil des Apparates hindurchsaugt.

Diese durch den Ventilator abgesaugten Gase besitzen einen hohen Grad der Reinheit; sie enthalten aber immer noch durch chemische Methoden nicht mehr nachweisbare Spuren von Verunreinigungen, die auf die Dauer die Aktivität der Platinkontaktmasse nachteilig beeinflussen könnten, sowie geringe Mengen von unkondensierter Schwefelsäure, die, ehe die Gase auf die Platinkontaktsubstanz einwirken, entfernt werden müssen.

Diese Reinigung der Gase geschieht durch Filtrieren mittels poröser, körniger oder faseriger Substanzen.

Wenn die Gase den Filtrierapparat passiert haben, befinden sie sich in einem derartigen Zustande der Reinheit, daß die Dauer der Wirksamkeit der Platinkontaktmasse auf eine sehr lange Zeit gewährleistet ist.

Die filtrierten Gase werden nun mit Hilfe der Wärme des Röstofens oder durch direkte Feuerung auf die Reaktionstemperatur gebracht und treten von da in den Platinkontaktraum, in dem der Rest der in den filtrierten Gasen noch enthaltenen schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid umgesetzt wird.

Aus dem Platinkontaktraum treten die Gase in einen Kühlapparat und von da in eine Absorptionsanlage, in der das im Platinkontaktraum gebildete Schwefelsäureanhydrid absorbiert wird; die aus dieser Anlage entweichenden Gase gehen in den Kamin.“

Die hier gegebene Skizze soll nun durch Auszüge aus den Patentschriften ergänzt werden.

D. R.-P. Nr. 107 995 vom 31. Juli 1898 bemerkt zunächst, daß Versuche zur Darstellung von SO_3 aus Röstgasen von Schwefelkies, Blende u. s. w. schon seit langer Zeit angestellt worden seien, aber nicht zu praktischen Resultaten geführt hätten. Angeführt werden das Resultat von Hunt (vergl. S. 889), die Versuche von Plattner (S. 889), von Wöhler (S. 887), von Lunge (S. 348). In Bezug auf diese wird in dem Patente irrigerweise behauptet, daß ich versucht habe, bis zu welchem Grade der Umwandlung man überhaupt kommen könne, wenn man ein Gemenge von SO_2 und Luft über glühende Kiesabbrände leite, und daß ich als Maximum dafür 16 bis 18 Proz. Umwandlung angegeben habe. (Die Widerlegung dieser Behauptung in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 80 ist unwidersprochen geblieben.) Die Patentinhaber hätten als die ersten die Möglichkeit erkannt, SO_3 in hoher industrieller Ausbeute aus schwefligsäurehaltigen Röstgasen durch Überleiten derselben über eisenoxydhaltige Materialien (Kiesabbrände) herzustellen. Zur praktischen Ausführung des Verfahrens solle man den Schwefelkies mit vollständig getrockneter Luft verbrennen, und die Röstgase mit der im Röstraum erzeugten Temperatur unmittelbar durch die eisenoxydhaltige Kontaktmasse durchleiten. Die Patentansprüche sind:

1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus SO_2 und O (Luft) durch Überleiten über glühende eisenoxydhaltige Kontaktsubstanzen (Kiesabbrand), mit der Maßgabe, daß die Reaktion im unmittelbaren Zusammenhange mit dem Röstprozeß stattfindet und die Röstgase ohne äußere Wärmezufuhr mit der Temperatur, welche sie durch den Abröstungsprozeß erhalten haben, über die Kontaktmasse geleitet werden.

2. Die Darstellung von SO_3 aus SO_2-Gasen nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß man die Abröstung und Oxydation unter Benutzung vorgetrockneter Luft herbeiführt und das auf diese Weise gewonnene, sofort reaktionsfähige Gasgemisch von SO_2 und O (Luft) mit der durch den Röstprozeß gewonnenen Temperatur auf die eisenoxydhaltige Kontaktsubstanz einwirken läßt.

3. Ausführung in der Weise, daß man die als Kontaktsubstanz benutzten Kiesabbrände in frischem Zustande unmittelbar vom Ofen und ehe sich ihre Reaktionsfähigkeit vermindert hat, verwendet werden.

Patent Nr. 106 715 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (31. Juli 1898) lautet: Läßt man arsenhaltige Röstgase durch eine rotglühende Schicht von eisenoxydhaltigen Materialien streichen, am zweckmäßigsten Kiesabbrand, so wird das Arsen der Röstgase von den eisenoxydhaltigen Materialien technisch vollkommen zurückgehalten. In ähnlicher Weise wie Eisenoxyd können andere Oxyde dienen, welche, wie z. B. Chromoxyd, mit den Oxydationsstufen des Arsens ähnliche feuer- und säurebeständige Verbindungen bilden, wie es diejenigen des Eisenoxyds sind. Die zur Zurückhaltung des Arsens benutzten Oxyde sind je nach der fortgeschrittenen Sättigung mit Arsen durch frische Oxyde zu ersetzen. Das beschriebene Verfahren hat, wie ersichtlich, ebenso wie das Verfahren gemäß Patent Nr. 107 995 das Überführen der

Röstgase über glühende oxydhaltige Stoffe zum Gegenstand, unterscheidet sich aber von jenem grundsätzlich dadurch, daß die dort für unerläßlich angegebenen Nebenmaßnahmen hier erläßlich sind.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Entfernung von Arsen aus arsenhaltigen Röstgasen, darin bestehend, daß die arsenhaltigen Röstgase durch eine Schicht rotglühender, eisenoxydhaltiger Materialien, am zweckmäßigsten Kiesabbrände, geleitet werden.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1., wonach das Eisenoxyd durch andere Oxyde, welche, wie z. B. Chromoxyd, mit den Oxydationsstufen des Arsens ähnliche feuer- und säurebeständige Verbindungen bilden wie dieses, ersetzt wird.

Nach Zusatzpatent Nr. 108 446 vom 17. Dezember 1898 kann man die Umsetzung sehr erheblich steigern, wenn man die gewöhnlichen Kiesofengase, die 6 bis 8 Proz. SO_2 enthalten, mit getrockneter Luft so weit verdünnt, daß ein Gasgemisch von etwa 2 bis 3 Vol.-Proz. SO_2 entsteht. Da infolge der erheblich gesteigerten Luftzufuhr eine störende Temperaturminderung im Umsetzungsraum herbeigeführt werden kann, so soll man die zugeführte trockene Luft vorwärmen.

Zusatzpatent Nr. 108 445 (9. Dezember 1898) beschreibt einen für das Verfahren passenden Röstofen.

Dieser Ofen unterscheidet sich von den bisherigen

1. dadurch, daß ihm ein Lufttrockner vorgeschaltet ist;

2. dadurch, daß zum Zwecke der Abhaltung äußerer, nicht getrockneter Luft seine Arbeitstüren luftdicht schließbar sind, und sein äußeres Mauerwerk durch eiserne Platten gepanzert ist;

3. dadurch, daß an den eigentlichen Röstofen ein mit Kontaktmasse gefüllter Raum angeschlossen ist, den die Röstgase durchstreichen.

In der Zeichnung ist der Ofen in zwei Ausführungsformen dargestellt, und zwar in beiden Fällen für die Benutzung von Kiesabbrand als Kontaktsubstanz.

Die Röstgase werden in den Rösträumen $a_1\,a_2\,a_3\,a_4$ (Fig. 479 und 480) erzeugt. b stellt die abröstende Kiesschicht dar.

Sämtliche Verschlüsse der Arbeitsöffnungen werden durch Schrauben- und Bügelverschluß mit Asbestpappe gedichtet und gegen gehobelte Flächen angepreßt. Der Verschluß ist durch c angedeutet.

Die zum Abrösten des Kieses nötige Luft tritt bei $d_1\,d_2$ in einen Trockenturm $e_1\,e_2$ und wird, nachdem sie den Turm passiert hat, durch Rohrleitungen $f_1\,f_2\,f_3\,f_4$ unter die Rösträume geleitet. Eine weitere Rohrleitung $f_5\,f_6$ führt in den Raum unter dem Umsetzungsschacht, um auch in diesen, wenn dies für nötig befunden werden sollte, getrocknete Luft einleiten zu können.

In ähnlicher Weise läßt sich auch eine vermehrte Luftzufuhr oberhalb der brennenden Kiesschicht bewerkstelligen.

Die Röstgase aus $a_1\,a_2\,a_3\,a_4$ treten in den Schacht g_1 und g_2, der mit Kiesabbrand gefüllt ist und von der Hitze der Röstgase auf Rotglut gehalten

wird. Beim Durchstreichen dieses Raumes vollzieht sich die Umsetzung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid.

Die umgesetzten Röstgase werden durch Rohrleitung *h* nach der Kondensationsanlage geführt, in der das gebildete Schwefelsäureanhydrid durch konzentrierte Schwefelsäure aufgenommen wird.

Fig. 479.

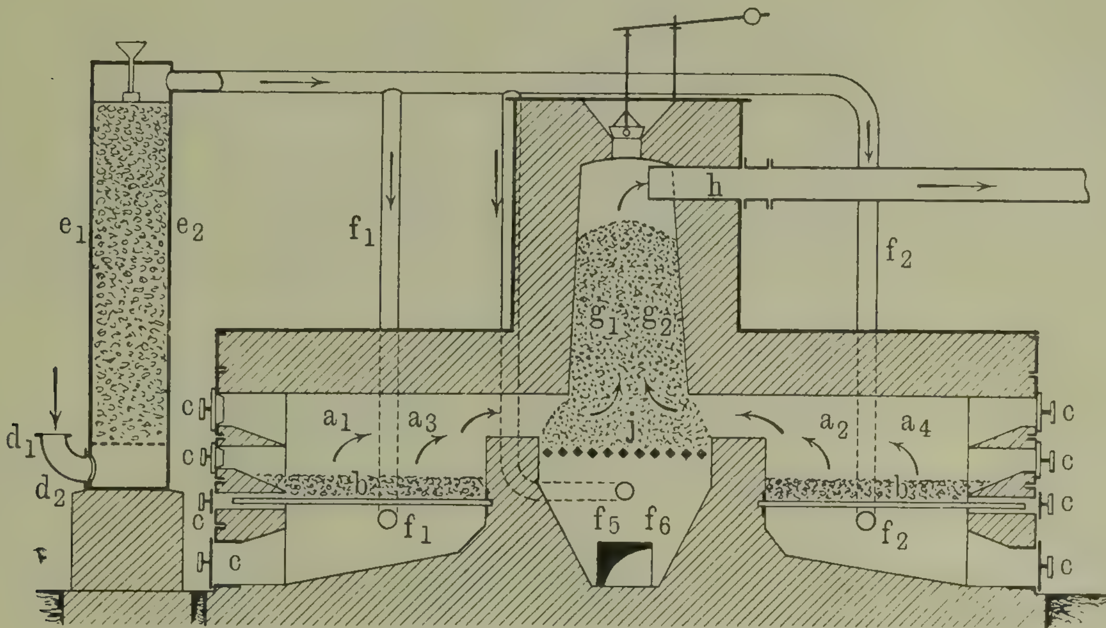
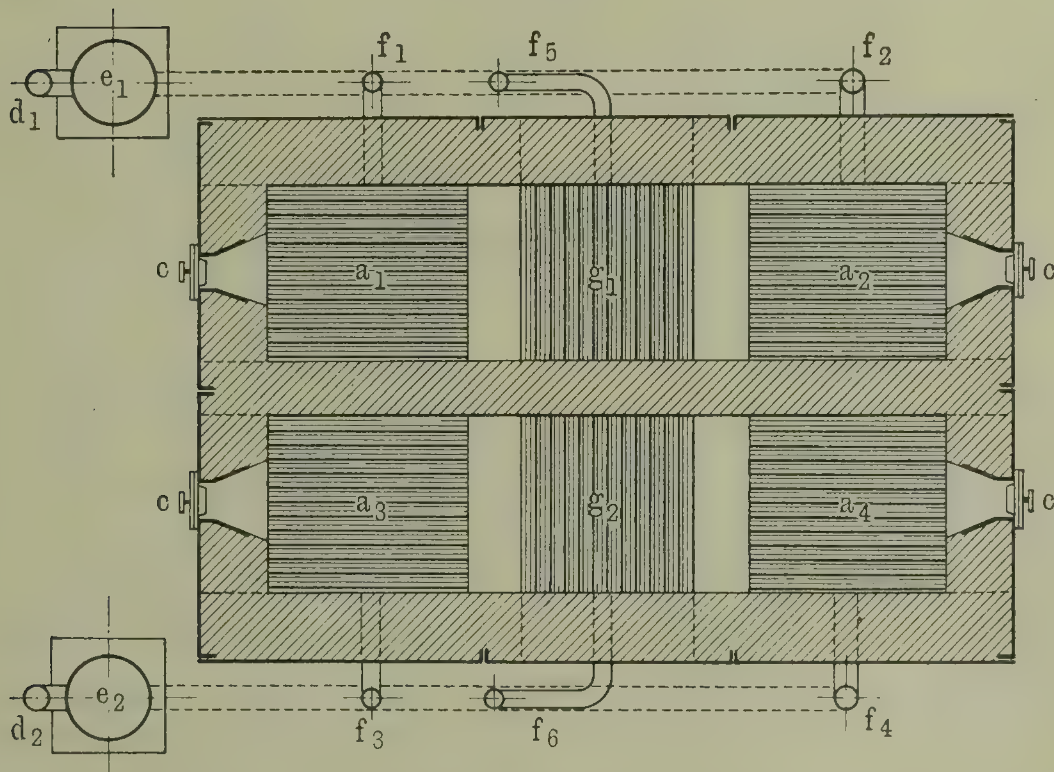


Fig. 480.



Der ganze Ofen ist mit Eisen gepanzert, damit der Zutritt der äußeren Luft durch das Mauerwerk verhindert wird.

Durch die Einlaßvorrichtung *k* wird frische Kontaktsubstanz zugeführt, durch den Drehrost *j* wird die abgenutzte entfernt.

Zum Zwecke weiterer Verdünnung der aufeinander zur Reaktion gelangenden Gase durch Luft kann man Öffnungen in entsprechender Anzahl in dem Abröst- oder Reaktionsraum anbringen.

Die Luft passiert zweckmäßig vor dem Eintritt in den Apparat einen Vorwärmer.

In Fig. 481 bis 483 der Zeichnung ist eine Form der Ausführung dargestellt, bei der der Umsetzungsraum unter der abröstenden Schicht gelagert

Fig. 481.

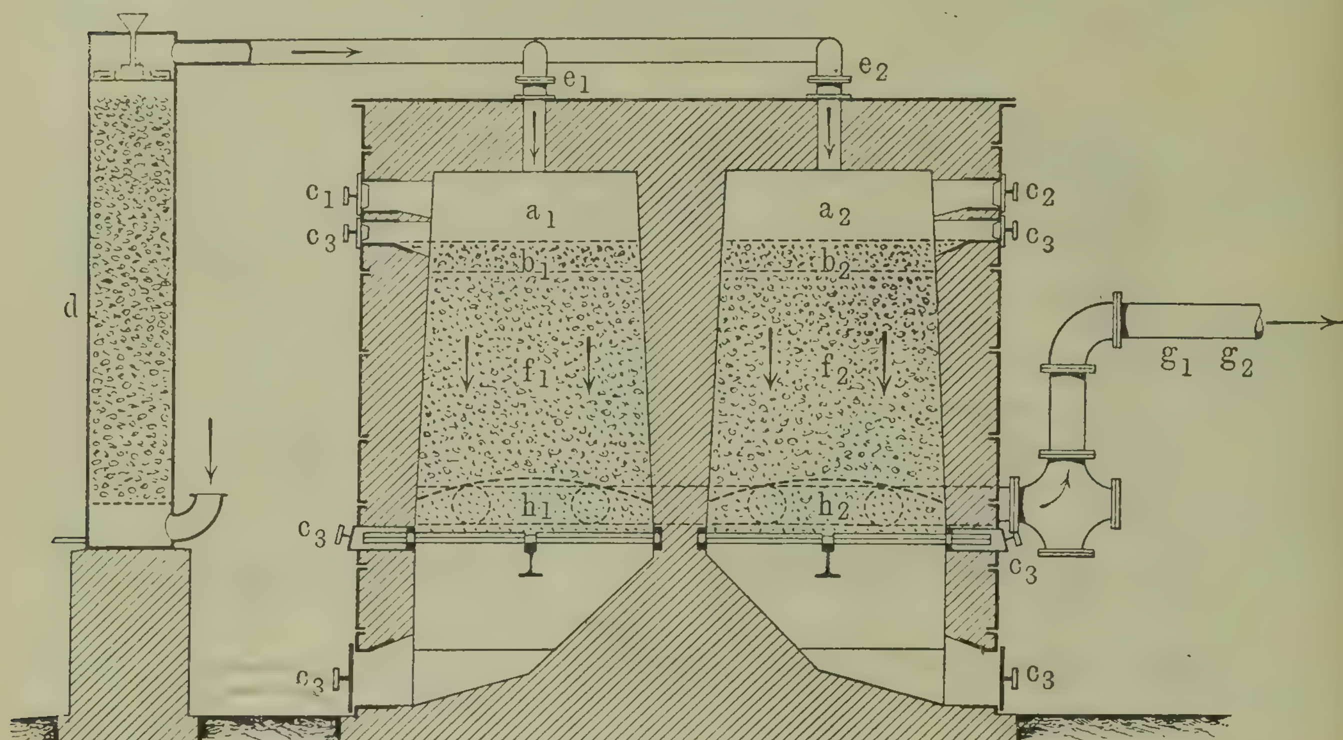
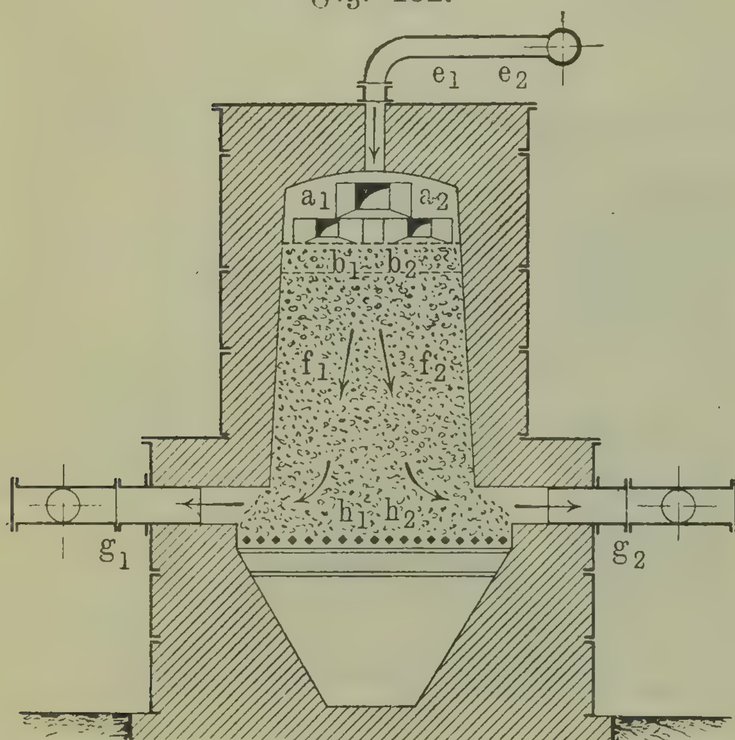


Fig. 482.



ist und von den Röstgasen von oben nach unten durchstrichen wird.

a_1 und a_2 ist der Röstraum, b_1 und b_2 sind die abröstenden Schichten in demselben, c_1 und c_2 die luftdicht verschließbaren Beschickungsöffnungen, c_3 die übrigen Arbeitsöffnungen, ebenfalls luftdicht verschließbar. Die abröstende Kiesschicht brennt bei dieser Form der Ausführung von oben nach unten.

Die zum Abrösten und zur Verdünnung der Gase nötige Luft wird, nachdem sie den Trockenapparat d passiert hat, durch Rohrleitung e_1 und e_2 dem Apparat zugeführt. Die in der Röstschicht b_1 und b_2 erzeugten Röstgase durchstreichen die Abbrandschicht f_1 und f_2, in der sich die Umsetzung vollzieht, und werden durch Rohrleitungen g_1 und g_2 nach der Kondensationsanlage geleitet.

In dem Maße, als durch die Beschickungsöffnungen c_1 und c_2 frischer Kies zugeführt wird, wird durch den Drehrost h_1 und h_2 ausgenutzter Abbrand entfernt.

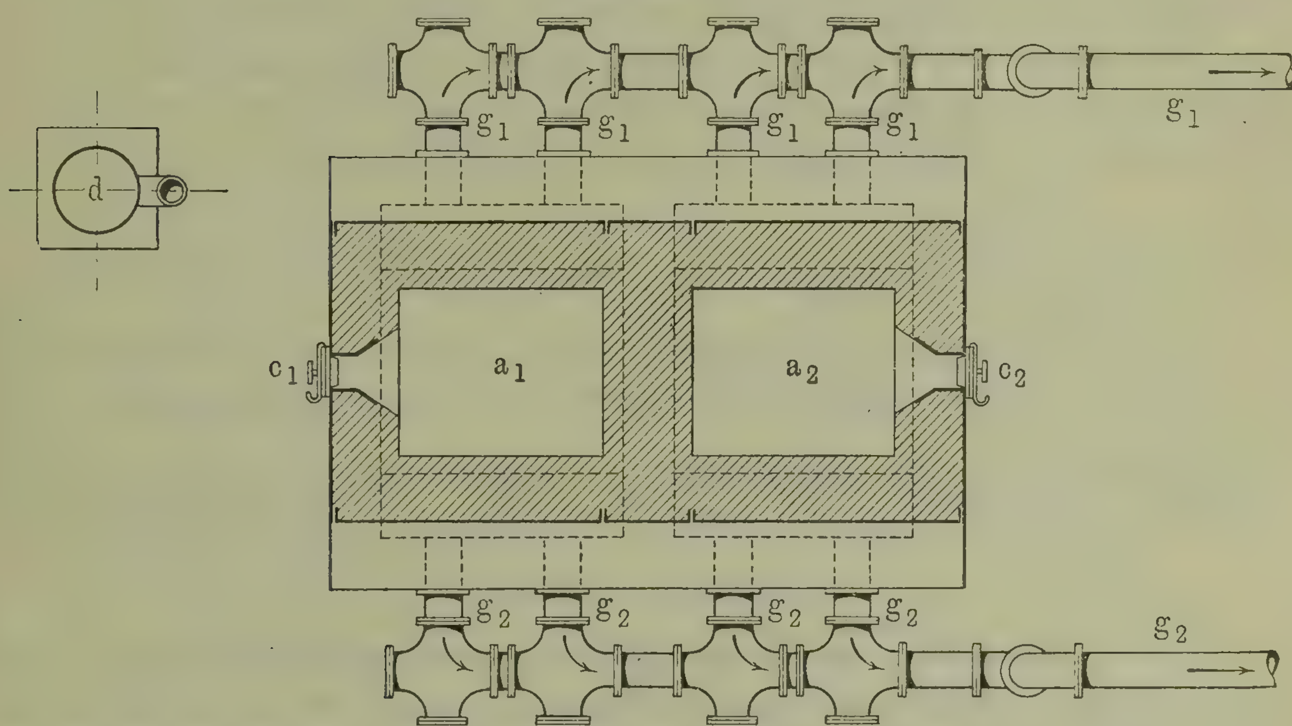
Auch für diese Form der Ausführung ist eine Panzerung des äußeren Mauerwerkes mit Eisen erforderlich.

Patentansprüche. 1. Röstofen zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem durch Patent Nr. 107 995 geschützten Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß dem Röstofen ein Lufttrockner vorgeschaltet ist.

2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Ofens, gekennzeichnet durch die Anordnung luftdicht schließender Arbeitstüren und eine Einpanzerung des äußeren Mauerwerkes durch eiserne Platten, um den Zutritt der äußeren, nicht getrockneten Luft nach Möglichkeit zu vermeiden.

3. Eine weitere Ausführungsform des durch Anspruch 1 und 2 geschützten Ofens, dadurch gekennzeichnet, daß an den Röstofen ein mit Kontaktmasse gefüllter Raum angeschlossen ist, den die vom Röstofen kommenden Gase durchstreichen und den dieselben auf der erforderlichen Temperatur erhalten, und der entweder über oder unter der abröstenden Schicht gelagert ist, so daß

Fig. 483.



die Röstgase denselben entweder von unten nach oben oder von oben nach unten durchstreichen.

Nach dem englischen Patente von A. Clemm (Nr. 15 151, 1899) soll man ein Gemenge von SO_2 und O (oder Luft) über rotglühendes, mit Gips oder Ton zu passenden Körpern geformtes Kupfersulfat streichen lassen.

Nach dem englischen Patente von A. Clemm und dem Verein chemischer Fabriken Mannheims Nr. 4610 von 1901, soll man als Kontaktsubstanzen und zur Filtration der heißen Röstgase anwenden: Kupferoxyd, Chromoxyd Manganoxyd oder eine Mischung aller dreier, oder deren Sulfate.

Nach der Patentanmeldung V 3759, 12. Jan. 1899 (übereinstimmend mit dem englischen Patente von Ad. Clemm und dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Nr. 24 748, 1899), soll man das Eisenoxydverfahren und das Platinverfahren miteinander kombinieren unter Dazwischenschaltung einer Trockenfiltriervorrichtung. Alles Wesentliche hierüber ist schon S. 975 angeführt und braucht nur hinzugesetzt zu werden, daß die Platinkontaktmasse vorteilhaft aus platinierten, säure- und feuerbeständigen gitterförmigen

Geweben, die in Rahmen gespannt sind, hergestellt wird. Im englischen Patente ist noch hinzugefügt, daß die im Eisenoxydkontaktraume gebildete SO_3 durch Absorption entfernt werden soll, ehe die Gase in den Platinkontaktraum gehen.

Versuche von Lunge und Pollitt (vergl. oben S. 915) haben bestätigt, daß es darauf ankommt, sowohl das als Kontaktsubstanz dienende Eisenoxyd, wie auch das Gasgemenge in vollkommen trockenem Zustande anzuwenden; die Gegenwart der geringsten Menge von Feuchtigkeit setzt den Umwandlungsgrad stark herab. Dieser bleibt derselbe, ob man Gase mit 13 Proz. oder herab bis 2 Vol.-Proz. SO_2 anwendet. Die beste Umwandlungstemperatur liegt etwa bei 620°. Die Gegenwart von Kupferoxyd oder Arsen (der jedenfalls in Ferriarseniat übergeht) in dem Eisenoxyd verstärkt dessen katalytische Wirkung; das Arsen erheblich mehr als das Kupfer, vermutlich indem SO_2 auf Kosten des Arseniats zu SO_3 oxydiert wird und das entstandene arsenigsaure Salz durch Sauerstoff wieder in Arseniat übergeht. (Auf diese die Kontaktwirkung erhöhende Wirkung des Arsens hat der Verein chemischer Fabriken in Mannheim im D. R.-P. nachgesucht, P. 13453 IV. 12. i.)

V. Das Freiberger (neue Winklersche) Verfahren.

Der Güte des Herrn Geheimrats Prof. Cl. Winkler verdanke ich folgende, bisher unveröffentlichte Mitteilungen, die ich wörtlich wiedergebe.

„Die Einführung und Entwickelung der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren bei den Muldener Hütten zu Freiberg.

Mit Genehmigung des Königlich Sächsischen Oberhüttenamtes zu Freiberg sei über die Einführung und Entwickelung der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren bei den Freiberger Hütten auf Grund des vorhandenen Aktenmaterials Folgendes mitgeteilt:

Die erste Übertragung der im September 1875 von Clemens Winkler veröffentlichten Versuche über die Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid durch Kontaktwirkung (Dinglers polyt. Journ. **218**, 128) in den Maßstab des Großversuches begann am 18. Dez. 1876. Sie erfolgte, gemäß der in jener Veröffentlichung gemachten Angabe, durch Zersetzung von 66 grädiger Schwefelsäure bei Glühhitze, Trocknung des entstandenen Gasgemisches und Überleiten desselben über schwach erhitzten Platinasbest. Das erhaltene Schwefelsäureanhydrid wurde anfänglich als solches, bald darauf aber ungleich zweckmäßiger durch Absorption mittels konzentrierter Schwefelsäure zur Verdichtung gebracht.

Der Ausfall dieses ersten Versuches war ein so befriedigender, daß am 9. März 1878 die Erbauung einer größeren Anlage beschlossen wurde. Fast gleichzeitig, und zwar am 10. März 1878, ging aber beim Königlichen Oberhüttenamt ein anderweiter Bericht Clemens Winklers ein, in welchem derselbe um Berücksichtigung einer von ihm gemachten Wahrnehmung bat, welche

nach seinem Dafürhalten geeignet sei, dem Prozesse der Anhydriddarstellung eine neue, ungleich praktischere Gestaltung zu geben: Es heißt in diesem Berichte:

»Was nach früheren Versuchen unmöglich erschien, ist dem Unterzeichneten in neuester Zeit gelungen: Die Vereinigung eines Gemenges von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft zu wasserfreier Schwefelsäure.«

Nach ausführlicher Erörterung der für das Gelingen des neuen Verfahrens wichtigen Punkte folgt noch eine Beschreibung:

»Ausführung des Verfahrens im großen«.

In dieser werden der Reihe nach abgehandelt:

a) die Beschaffenheit des Gasgemenges (Röstgases),
b) die Vorwärtsbewegung des Gases,
c) die Reinigung und Trocknung des Gases,
d) die Überführung der schwefligen Säure in wasserfreie Schwefelsäure,
e) die Kondensation des Anhydrids.

Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Kiesofengasen begann auf der Muldener Hütte in kleinem Maßstabe Anfang Dezember 1878, in größerem am 1. Februar 1879, entwickelte sich aber, da es viele Schwierigkeiten zu überwinden gab und mancherlei bauliche Umänderungen notwendig wurden, erst vom 13. Dezember 1879 ab zu wirklicher, ständiger Fabrikation. Am 3. Oktober 1881 erfolgte dann die Inbetriebsetzung einer größeren Neuanlage unter Verwertung des inmittelst als praktisch erprobten Vorschlages, dem Röstgase die letzten Spuren des die Kontaktsubstanz schädigenden Flugstaubes auf dem Wege der Filtration desselben durch gekrempelte Baumwolle zu entziehen.

Bald nach Einleitung der auf der Muldener Hütte durchgeführten Versuche über die Verarbeitung von Röstgasen auf Schwefelsäureanhydrid wurden solche auch von der Chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg in Angriff genommen und zwar in beiderseitigem Einvernehmen und unter anfänglich teilweisem Austausch der gemachten Erfahrungen. Während man jedoch in Stolberg vertikal stehende Kontaktrohre benutzte, zog man in Freiberg die Anwendung liegender vor. Auch die Filtration der Gase durch Baumwolle und die unten zu erwähnende Anwendung von platiniertem Porzellan als Kontaktsubstanz ist Freiberger Spezialität geblieben.

Die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids erfolgt, nachdem sie mancherlei Umgestaltung und Verbesserung erfahren hat, auf der Muldener Hütte gegenwärtig wie folgt:

1. Das Röstgas.

Zum Betriebe der Anhydridfabrik dient seit 1879 ein Röstgas, wie es in gewöhnlicher Weise durch Abröstung arsenarmer Schwefelkiese in Kilns oder Kiesbrennern erhalten wird.

2. Die Vorwärtsbewegung des Gases.

Die Vorwärtsbewegung des Gases wird seit 1879 durch einen mit Dampfkraft betriebenen Ventilator bewirkt, welcher zwischen den Reinigungs-

apparaten und den Kontaktöfen Aufstellung gefunden hat. Das Gas wird somit von den Öfen hinweg durch die Reinigungsapparate gesaugt und von da ab in die Vereiniger und die sich daran anschließenden Absorptionstürme für das Anhydrid geblasen.

3. Die Reinigung des Gases.

Die Reinigung des von den Kilns und Kiesbrennern abgesaugten Gases erfolgt einzig auf dem Wege der Filtration ohne Anwendung von Wasch- und Trockenapparaten. Diese Art der Reinigung findet seit 1881 Anwendung und zwar unter schließlicher Benutzung von gekrempelter Baumwolle als Filtriermaterial, der die Fähigkeit zukommt, auch die letzten Spuren von Flugstaub vollkommen zurückzuhalten, ohne daß sie häufig erneuert zu werden brauchte [1]). Anfänglich glaubte man das Röstgas, nachdem es zunächst von der Hauptmenge des mitgeführten Flugstaubes befreit worden war, in mit 66 grädiger Schwefelsäure berieselten Türmen waschen und trocknen zu müssen, aber die Folge hiervon war ein allmähliches Feuchtwerden und zuletzt die Zerstörung der Baumwolle durch in geringfügiger Menge vom Gasstrom mit fortgeführter Schwefelsäure, so daß zeitweilig die Erneuerung des immerhin kostspieligen Filtriermaterials nötig wurde. Von 1893 ab ersetzte man die Baumwolle teilweise durch billige Holzwolle, 1896 begann man die Waschung des Gases mit Schwefelsäure einzuschränken und 1898 stellte man sie gänzlich ein. Von da ab hörte das Feuchtwerden der Wolle auf und es behielt diese ihre lockere Beschaffenheit und damit auch ihre Wirksamkeit. Seit dieser Zeit erfolgt die Reinigung des Gases unter Ausschluß aller Flüssigkeit einzig auf trockenem Wege und zwar mit tadelloser Vollkommenheit, so daß die Kontaktsubstanz jahrelang ihre Wirksamkeit behält. Die praktische Ausführung der Reinigung besteht darin, daß man das Röstgas, wenn es die Öfen verlassen hat, zunächst durch bleierne Flugstaubkanäle leitet, worin es die Hauptmenge des Flugstaubes fallen läßt und es sodann durch eine Batterie von ebenfalls aus Blei hergestellten Türmen führt, die der Reihe nach mit Koks, Holzkohle, Holzwolle, Baumwolle gefüllt sind. Aus dem letzten dieser Türme gelangt das Gas absolut staubfrei durch Ansaugung in den Ventilator und wird von diesem unter mäßigem Druck den Vereinigungsöfen zugeführt.

4. Die Kontaktsubstanz.

Von 1879 ab wurde als Kontaktsubstanz Platinasbest mit 40 bis 50 Proz. Platingehalt verwendet, bei dessen Herstellung man sich des ameisensauren Natriums als Reduktionsmittel bediente. Infolge der damals noch ungenügenden Reinigung des Gases wurde dieser, insbesondere durch Ablagerung von Sulfaten auf demselben, bald unwirksam und mußte dann einer umständlichen Umarbeitung unterworfen werden. 1883 ging man dazu über, als Kontaktsubstanz platinierten Bimsstein mit nur 3 bis 4 Proz. Platingehalt anzuwenden, und erreichte dadurch schon eine bis zu etwa einem Jahr

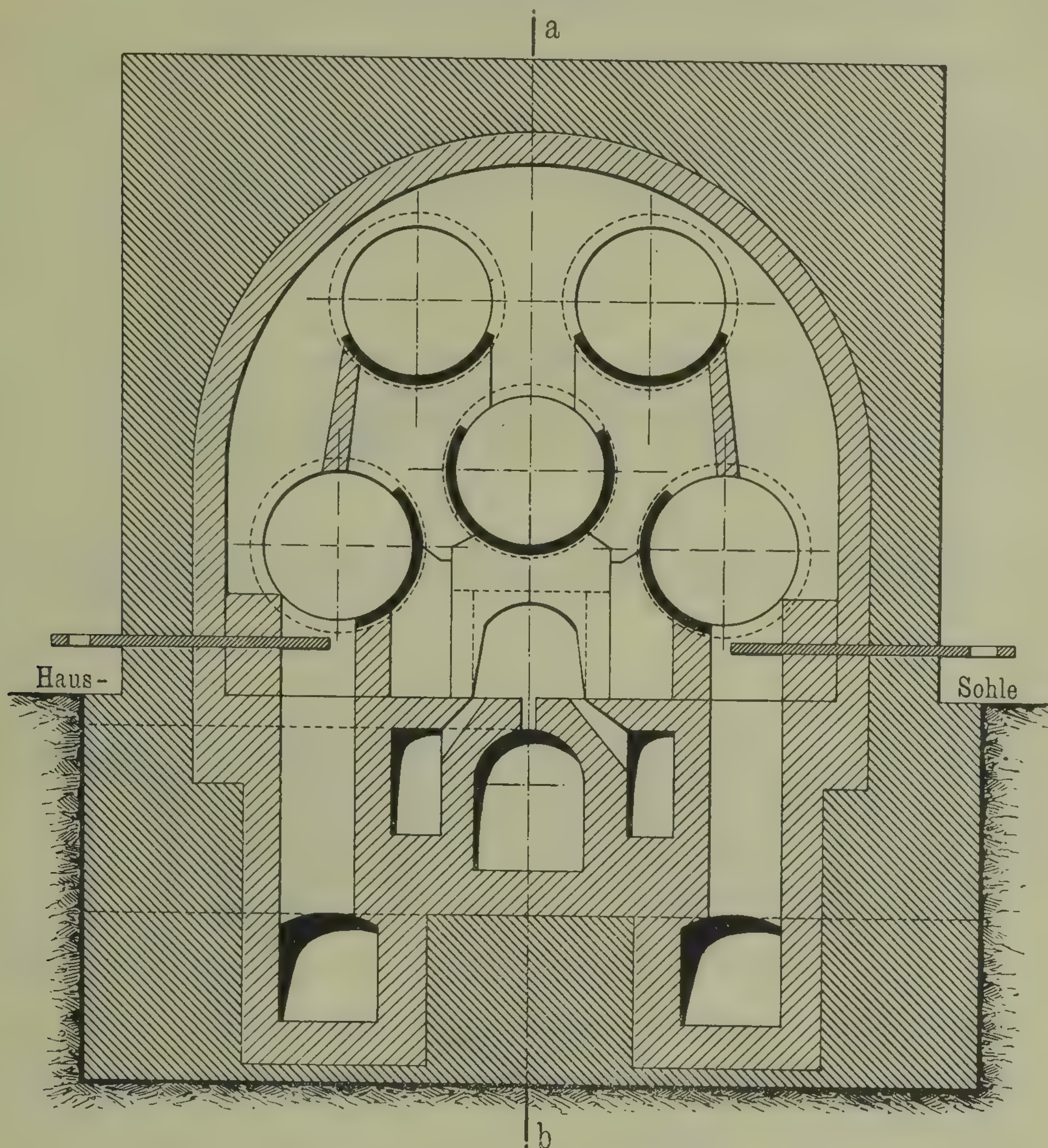
[1]) Wahrscheinlich würde für gleichen Zweck auch Schießbaumwolle anwendbar sein. C. W.

andauernde Wirksamkeit derselben. 1888 ersetzte man den Bimsstein mit ausgezeichnetem Erfolge durch unglasiertes platiniertes Porzellan.

5. Die Vereinigungstemperatur.

Nach den in Freiberg gemachten Beobachtungen erfolgt die Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff am besten bei einer Temperatur, welche nach den mit einem Pyrometer von Heraeus angestellten Messungen 440 bis 460° beträgt. Bei derselben zeigt das Innere des Retortenofens eine matte

Fig. 484.



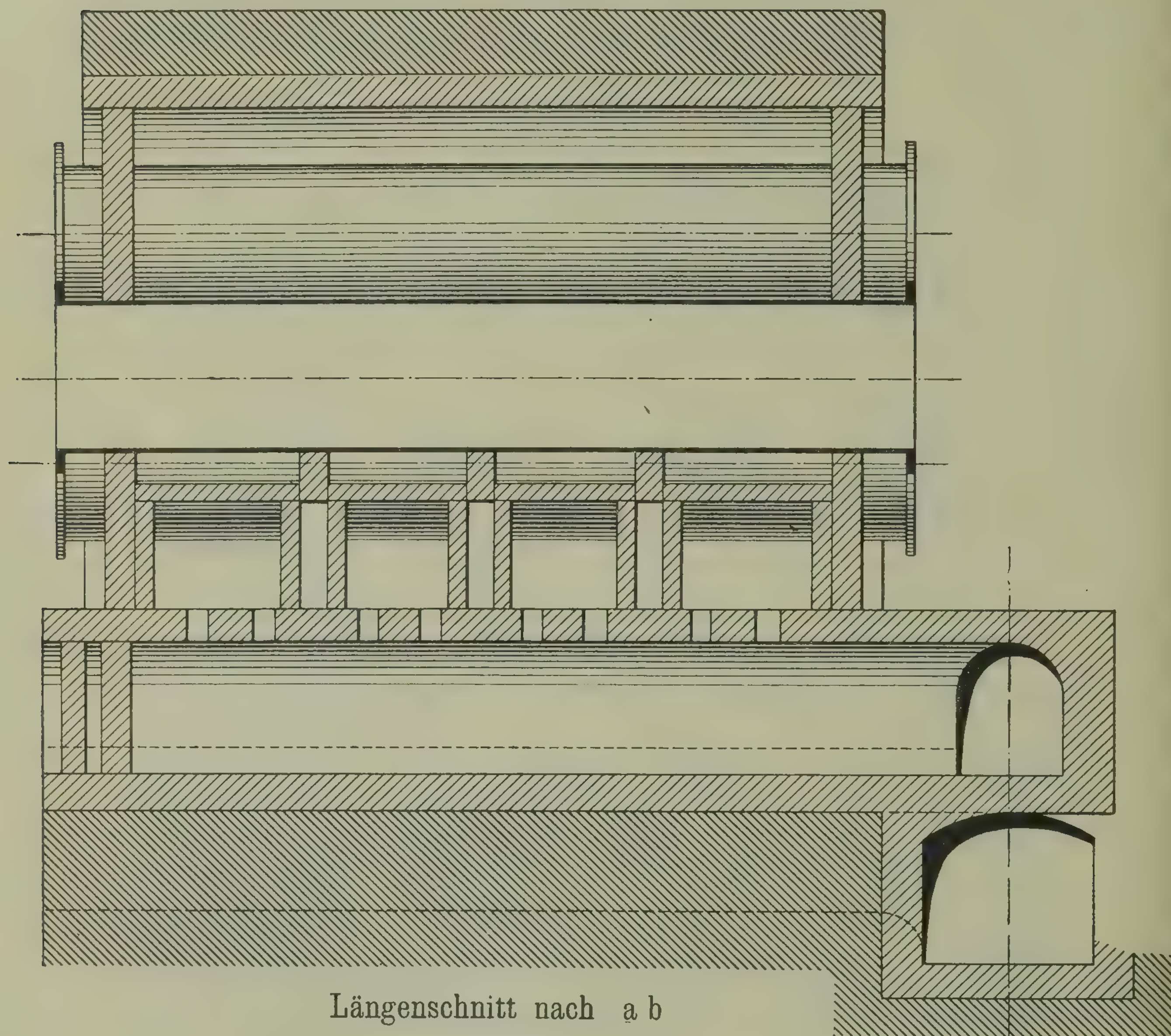
Glut, aber schon bei 440° hört der rote Schein auf. Eine Beeinflussung der Temperatur durch sich entwickelnde Reaktionswärme konnte nicht wahrgenommen werden.

6. Der Vereinigungsgrad.

Die erzielte Vereinigung war im ersten Jahrzehnt des Betriebes eine mangelhafte, indem der Gehalt des Röstgases von 7,0 bis 7,5 Vol.-Proz. SO_2 auf nur etwa 4,0 Vol.-Proz. SO_2 herabging, was also einer Vereinigung von annähernd 45 Prozent entsprochen haben würde. Das war jedoch insofern belanglos, als man das Gas hinterher dem Bleikammerprozeß überwies, also gewissermaßen nur einen Abhub nahm. Man beobachtete aber damals schon, daß, wenn man das 4,0 Vol.-Proz. SO_2 enthaltende Gas durch einen zweiten

Kontaktofen führte, die Anhydridbildung sich so weit vervollständigte, daß sein Gehalt auf 0,2 Vol.-Proz. SO_2 sank, so daß die Gesamtvereinigung sich auf 97 Proz. belief. 1889 machte man die Wahrnehmung, daß die Anhydridbildung schon bei einmaligem Durchgang des Gases durch die Kontaktsubstanz auf 85 bis 90 Proz. stieg, wenn man mit Gasen arbeitete, deren Gehalt an

Fig. 485.



Längenschnitt nach a b

Sauerstoff denjenigen an schwefliger Säure wesentlich überstieg, und so arbeitete man von da ab mit Gasen von nur 6,0 Vol.-Proz. SO_2 und beseitigte den verbleibenden Rest durch Absorption.

7. Der Vereinigungsofen.

Die durch die beigegebene Skizze (Fig. 484 und 485) veranschaulichten Vereinigungsöfen enthalten je fünf mit Kontaktsubstanz besetzte, horizontal liegende, gußeiserne Retorten und werden mit Generatorgas geheizt. Die tägliche Produktion eines solchen Ofens beläuft sich auf 1000 bis 1200 kg Anhydrid.

8. Die Absorption des Anhydrids.

Die mit schwachem Druck aus den Vereinigungsretorten entweichenden Anhydriddämpfe gelangen in vertikal stehenden, mit konzentrierter Schwefelsäure berieselten Türmen in durchaus vollkommener Weise zur Absorption, so

daß die aufgegebene Säure aus den Türmen stark rauchend abfließt. Die rauchende Säure wird entweder als solche zum Versand gebracht, oder durch Abdestillation aus eisernen Retorten auf Anhydrid verarbeitet."

VI. Das Rabesche Verfahren.

Dieses Verfahren ist ausgearbeitet von Dr. H. Rabe in Berlin und patentiert in England am 15. Februar 1901, Nr. 3327.

Ich habe darüber, durch Vermittelung von Herrn H. H. Niedenführ, folgende Notizen erhalten.

„Das Rabesche Schwefelsäureanhydridverfahren, nach dem durch H. H. Niedenführ schon mehrere Anlagen errichtet worden sind, zerfällt in drei Teile, nämlich in die Gasreinigung, den Kontaktprozeß und in die Absorption des gebildeten Anhydrids. Das Reinigungsverfahren ist im Ungarischen Patent Nr. 22959/01 vom 12. November 1901 beschrieben. Rabe legt besonderen Wert darauf, die nebligen Bestandteile der Röstgase oder sonstiger schwefliger Säure enthaltender Gase so völlig zu entfernen, daß selbst nach jahrelangem Vorbeileiten an Glasscheiben keinerlei Anflug sich abscheidet, und von gasigen Beimengungen nur solche zu belassen, die sich als absolut unschädlich erwiesen haben.

Die heißen Gase werden in eigentümlicher Weise abgekühlt, nämlich durch direkte Berührung mit der Kühlflüssigkeit vorzugsweise in zwei Phasen, nämlich zuerst nur so weit, daß die eingeführte Kühlflüssigkeit zur völligen Verdampfung gelangt, und sodann, daß sie sich nur auf

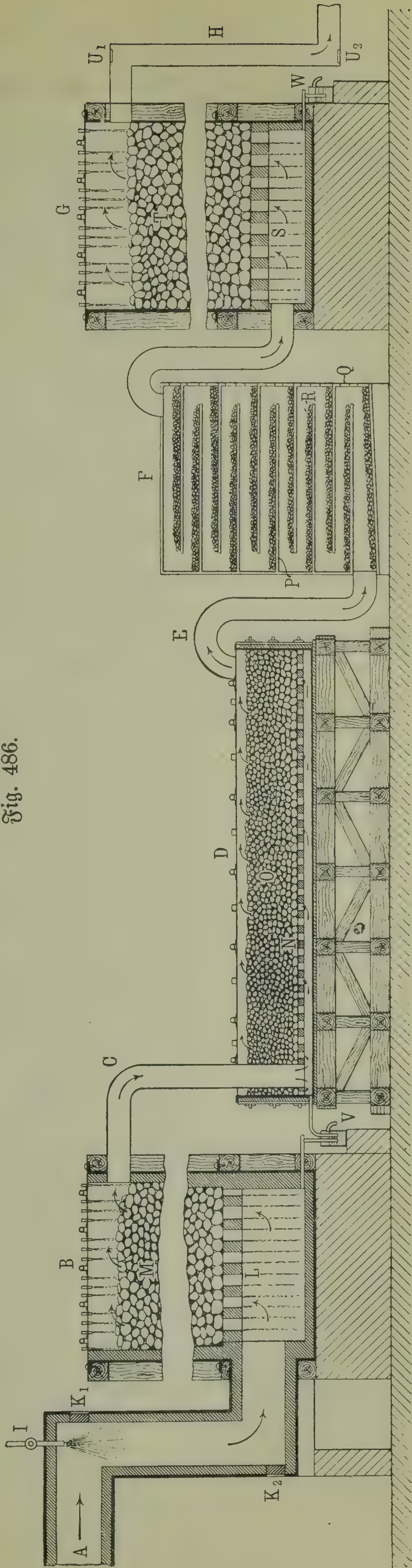


Fig. 486.

höhere Temperatur erwärmt. Infolge dieser Abkühlungsart werden Kühlwände, die der Natur der Sache nach nur aus Eisen oder Blei hergestellt sein könnten, völlig entbehrlich, und daher kann der Kühlungsprozeß innerhalb eines unangreifbaren Materials, z. B. eines keramischen, vorgenommen werden, das aber nach außen hin zwecks Sicherung der Gasdichtigkeit mit Eisen oder Blei umgeben werden kann. Rabe hat gefunden, daß so konstruierte Kühlapparate weder angegriffen noch verstopft werden, selbst wenn die in ihnen enthaltene Schwefelsäure bis 60° B. Stärke besitzt.

Vorstehende Skizze (Fig. 486 a. v. S.) des Reinigungsverfahrens läßt die Einzelheiten deutlicher erkennen. In das mit Schamotte ausgefütterte Eisenrohr *A* wird mittels des Körtingschen Zerstäubers nur so viel Wasser bezw. Schwefelsäure eingeführt, daß sie völlig verdampft. Dadurch wird die Temperatur der Röstgase erheblich herabgedrückt und die Hauptkühlung im Turm *B* bedeutend erleichtert. Dieser, nach Art des Glovers gebaut, ist mit säurefestem keramischen Material an dem Boden und Seitenwänden ausgesetzt und trägt auf Roste *B* das Füllmaterial *M*, das durch die Turmdecke möglichst gleichmäßig mit kalter Schwefelsäure berieselt wird. Die durch die Hitze der Gase erwärmte Säure fließt durch den Verschluß *V* zu den hier nicht angegebenen Kühlern. Der sich in der Kühlflüssigkeit fangende Schlamm kann leicht gewonnen werden. Verstopfung in dem Kühlturm tritt unter den angegebenen Verhältnissen durch ihn nicht ein.

Die abgekühlten unreinen Gase werden durch Filter von den mechanisch beigemengten Bestandteilen befreit. Die Filter bestehen in der einfachsten Form aus einem Bleikasten *D*, in dem auf Rosten *N* das Filtermaterial *O* in möglichst dünner Schicht ausgebreitet ist. Als Filtermaterial dienen am zweckmäßigsten körnige, indifferente Stoffe, wie Koksstücke, die in Korngrößen von 10 bis 1 mm systematisch gepackt werden, und zwar die größeren Koksstücke vor den feineren. Es setzen sich so die gröberen Unreinigkeiten auf den gröberen Koksstücken und die feineren auf den feineren ab, und es werden hierdurch die Verstopfungen leicht fern gehalten. Bedingung ist jedoch eine möglichst große Filterfläche, die geringen Reibungsverlust zur Folge hat. Die abgeschiedenen Unreinigkeiten können von Zeit zu Zeit mit Leichtigkeit abgespült werden.

An Stelle der feinsten Korngrößen können auch Filtermaterialien faseriger Struktur verwendet werden, z. Asbest, der jedoch zur Vermeidung des Zusammendrückens auf mehreren Sieben hintereinander aufgebreitet werden muß.

Durch die Filter werden die Gase absolut klar, wovon man sich durch Glasscheiben beständig überzeugen kann. Doch können sie gasförmige Beimengungen enthalten. Soweit deren Unschädlichkeit nicht ausdrücklich festgestellt ist, entfernt sie Rabe völlig. Unschädlich sind jedoch nach bisherigen Untersuchungen nur die normalen Bestandteile der Atmosphäre, d. h. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure und die neu entdeckten indifferenten Gase. Alle anderen müssen beseitigt werden. So ist es Rabe gelungen, als nicht gerade seltenen Bestandteil der Röstgase Salzsäure aufzufinden, und gleichzeitig ein Mittel, sie zu entfernen, nämlich Bisulfit in konzentrierter Lösung oder in

festen Stücken. Für letztere Anwendung dient der Cylinder *F* mit Etagen *P* und Absorptionsmaterial *R*.

Nach Befreiung von sämtlichen nicht indifferenten gasigen Beimengungen werden die Gase im Turm *G* der auf Rosten *S* des Füllmaterials *T* enthält, getrocknet und ziehen durch Leitung *H*, die durch die Glasscheiben V_1 und V_2 die Gase zu beobachten gestattet, zu dem Kontaktapparat.

Von sonstigen Bezeichnungen seien noch erwähnt K_1 und K_2, Reinigungslöcher in der Gasleitung, *E* Leitung von dem Filter zum Absorptionscylinder *F* und *W* Säureverschluß für die aus dem Brockenturm *G* ausfließende Säure.

Als besondere Vorteile seines Gasreinigungsverfahrens macht Rabe geltend:

Ermöglichung der Gasführung auch mittels natürlichen Zuges, Aufrechterhaltung eines möglichst trocknen Zustandes der Gase, Entfernung der Nebel ohne Zuhilfenahme einer Waschflüssigkeit, daher sehr geringe Unterhaltungs- und Bedienungskosten.

Alle diese Eigenschaften machen das Rabesche Gasreinigungsverfahren in ganz besonderem Maße geeignet auch zur Darstellung eisen- und arsenfreier Schwefelsäure mittels des Kammerprozesses; also für eisenfreie schwefelsaure Tonerde sowie für Akkumulatorsäure, wofür bisher nur Schwefel als Ausgangsmaterial dient.

Für diese speziellen Zwecke kann das Arrangement der Reinigungsapparate äußerst genau den Erfordernissen des Kammerprozesses angepaßt werden."

Aus einer Notiz Niedenführs in der „Zeitschr. f. angew. Chemie" 1900, S. 960 ergibt sich auch über die Rabesche SO_3-Methode, daß der Gesamtkohlenbedarf für 100 kg Schwefelsäureanhydrid sich bei ihm auf etwa 20 kg stellt.

„Zur möglichst günstigsten Leitung des Kontaktprozesses werden die sorgfältigst gereinigten und getrockneten Gase mit der Kontaktmasse in verhältnismäßig breiten Kammern in Berührung gebracht. Die Kontaktmasse wird auf Sieben ausgebreitet, zwischen ihnen können noch leere Siebe angebracht werden.

Die Anordnung der Kontaktmasse in verhältnismäßig breiten Schichten hat gegenüber der Lagerung in engen Röhren den Vorzug, daß die Kontaktmasse gleichmäßiger sich ausbreiten läßt, da sie ja mit den Augen kontrolliert werden kann, sie bietet daher größere Garantie für gleichmäßige Durchlässigkeit für die Gase und demgemäß auch für gleiche Reaktionsbedingungen. Ferner finden die Gase nach jedesmaligem Durchgang durch eine Kontaktschicht Gelegenheit, sich zu mischen und etwaige Ungleichheiten in der Temperatur und in der Zusammensetzung auszugleichen. Infolgedessen schaden etwaige geringe Verschiedenheiten in der Lagerung nicht einmal wesentlich, da die durch sie hervorgerufenen ungleichmäßigen Geschwindigkeiten der Gase zu deren Mischung beitragen. Da nach jedesmaligem Durchgange durch eine Kontaktschicht die Gase in Verbindung über die gesamte Fläche treten können, gewinnt man ferner die Möglichkeit, die Kontaktreaktion in einzelnen Phasen durchzuführen, also ent-

weder indem man in den einzelnen Kontaktschichten verschiedene Kontaktmassen oder verschiedene Temperaturen oder Kombinationen beider verwendet.

Die anscheinende Schwierigkeit, die breiten Kontaktkammern in genau bemessener Weise zu temperieren, läßt sich in verschiedener Weise bewältigen. So sind in der Deutschen Patentanmeldung R. 13221 z. B. Röhren vorgesehen, die die Kontaktkammer durchziehen und ihre Temperatur an die an ihnen vorbeiströmenden Gase abgeben und so die gewünschte Temperatur herstellen. Diese Röhren, daselbst „Regler“ genannt, können gleichzeitig als Träger für die Kontaktsiebe dienen. Durch Wahl breiter Kontaktkammern erzielt man noch den nicht zu unterschätzenden Effekt, daß der Reibungswiderstand, den die Kontaktmasse den Gasen darbietet, auf ein Minimum zurückgeführt wird und somit an Kraftaufwand für die Gasbewegung nur geringe Energie aufzuwenden ist.

Die in den Kontaktkammern erzielte Umsetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid läßt sich in einfachster Weise aus der vergleichenden Analyse der Gase vor und nach der Kontaktreaktion berechnen. Findet bei der Analyse der Gase mittels der Reichschen Methode bei Anwendung von je 10 ccm $n/10$-Jodlösung vorher a ccm, nachher b ccm Wasser, so ist die Umsetzung nach der Formel zu berechnen:

$$\frac{(b-a)\,100}{b-6} = x.$$

Findet man also vorher 150 ccm, nachher 3000 ccm Wasser, so ist die Umsetzung:

$$\frac{(3000-150)\,100}{3000-6} = 95{,}2 \text{ Proz.}$$

Zu dieser Formel ist noch zu bemerken, daß die durch die Kontaktreaktion eintretende Volumverminderung sowie die Absorption des Anhydrids berücksichtigt ist. Die Zahl 6 in der Formel entspricht der Hälfte des angewandten Jods für die Analyse; 10 ccm n-Jodlösung entsprechen bekanntlich etwa 12 ccm Schwefligsäuregas bei Lufttemperatur. Bei Anwendung anderer Jodmengen muß natürlich dieser Umstand berücksichtigt werden, ebenso bei Anwendung verschiedener Jodmengen für die vergleichende Analyse. Hat man also bei der Untersuchung der Gase vor dem Kontaktprozeß mit 10 ccm Jodlösung erhalten 165 ccm Wasser, nachher jedoch mit 2 ccm Jodlösung 743 ccm Wasser, so multipliziert man die Zahl 743 mit 5 um die für 10 ccm Jodlösung giltige Zahl, nämlich 3715, zu erhalten, und rechnet wie sonst weiter, also:

$$\frac{(3715-165)\,100}{3715-6} = 95{,}8 \text{ Proz.}$$

Ist der Gehalt der Gase an schwefliger Säure vor und nach dem Kontaktprozeß in anderer Weise als nach der Reichschen Methode ermittelt worden, so kann man die Umsetzung nach folgender Formel berechnen, die wiederum auf die oben angegebenen Volumenverminderungen Rücksicht nimmt:

$$\frac{20\,000\,(a-b)}{a\,(200-3\,b)} = x.$$

Hierin bedeuten:

a = Proz.-Gehalt der Gase an schwefliger Säure vorher,
b = " " " " " " nachher,
x = Proz.-Zahl der Umsetzung.

Beispiel:

Gefunden vorher 7,4 Proz. SO_2,
" nachher 0,398 Proz. SO_2, so ergibt dies 95,19 Proz. Umsetzung.

Aus der letzten Formel erhält man für

$$b = \frac{200\,a\,(100 - x)}{20\,000 - 3\,a\,x}.$$

Mit Hilfe dieser Formel kann man berechnen, wieviel bei gegebener Umsetzung der Gehalt an schwefliger Säure in den Gasen abnimmt.

Beispiel: Gase von 6,5 Proz. SO_2 enthalten bei 97,3 Proz. Umsetzung nach der Reaktion und Absorption 0,194 Proz. SO_2.

Die Absorption des durch die Kontaktreaktion gebildeten Schwefelsäureanhydrids erfolgt nur dann in Form von rauchender Schwefelsäure vollständig, wenn die absorbierende Schwefelsäure während der Absorption abgekühlt wird. Da nun aber die Absorption mit starker Wärmeentwickelung verbunden ist, andererseits aber durch Oberflächenberieselung in Reaktionstürmen sich am leichtesten erreichen läßt, hat Rabe eine eigentümliche Art von temperierbaren Reaktionstürmen konstruiert, in denen diesen Anforderungen Rechnung getragen ist. In ihnen gelingt es, mit bedeutend weniger Reaktionsraum als früher eine stark rauchende Schwefelsäure zu gewinnen.

Die Beaufsichtigung des gesamten Schwefelsäureverfahrens ist eine äußerst einfache Arbeit, die durch automatische Apparate nach dem Rabeschen Meßverfahren für Gase und Flüssigkeiten (D. R.-P. Nr. 11 019 und 112 835) sowie durch die in der „Chemiker-Zeitung" 1901, S. 345 veröffentlichte Analysiermethode wesentlich gefördert wird."

Aus Rabes englischem Patent Nr. 3327 von 1901, das mit Obigem sachlich übereinstimmt, mögen noch die Patentansprüche wiedergegeben werden. Die heißen Gase werden in Leitungen mit neutralen Wandungen gekühlt, indem man Wasser oder Schwefelsäure darin verdampft, bis auf eine Temperatur, bei der noch keine Abscheidung von flüssigen Substanzen stattfindet, dann werden sie bis unter 100° durch Berührung mit Schwefelsäure von irgend welcher geeigneten Stärke in nicht allzu dicht gefüllten Türmen gekühlt und systematisch durch Filtrierschichten aus körnigen, allmählich in der Korngröße abnehmenden, oder faserförmigen Substanzen geführt, bis sie im trocknen Zustande selbst nach längerer Zeit keine Ausblühungen auf dem Glase des Tyndallschen Untersuchungsapparates zeigen; darauf werden sie von allen nicht neutralen gasigen Elementen durch passende Reagentien gereinigt, z. B. von HCl durch Bisulfit in fester Form oder konzentrierter Lösung, und werden schließlich in gewöhnlicher Weise getrocknet.

Das Rabesche System ist im Betriebe in der Lazyhütte bei Scharley in Oberschlesien und einigen anderen Fabriken in Deutschland, und in den Nobelschen Werken in Preßburg, sowie an einigen anderen Orten.

Von Herrn Dr. Rabe anpfange ich (1903) noch folgende Notizen. Sein Verfahren ist schon für Feinkies, Stückkies und Blende zur Ausführung gekommen. Von einer dieser Anlagen liegen folgende Betriebsergebnisse vor (bezogen auf 100 kg Anhydrid):

30 kg Schwefelkies 43 Proz. S zu 1,80 Mk.	1,73 Mk.
10 „ Kohle zu 2,00 Mk.	0,20 „
2,4 Pfk.-St. Kraftbedarf für Gas- und Säurebewegung zu 0,05 Mk. für 1 elektr. Pfk.-St.	0,12 „
0,16 Arbeiterschicht zu 2,50 Mk.	0,40 „
Reparaturen	0,32 „
	2,77 Mk.
Amortisation 12 Proz. von 130 000 Mk. (auf 5000 × 300 kg im Jahre)	0,87 „
Insgesamt . .	3,64 Mk.

[Hierzu ist zu bemerken, daß die Summe von 130 000 Mk. die Lizenzgebühren nicht einschließt und auch so nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen ausreichen wird. In obiger Aufstellung vermißt man General- und Verwaltungskosten.]

Neuere Vorschläge für Kontaktverfahren.

Die im Folgenden aufgezählten Vorschläge sind im wesentlichen der neueren Patentliteratur entnommen, sind aber, soweit meine Kenntnis geht, über das Versuchsstadium (manche davon wohl über das Papierstadium) nicht hinausgekommen, außer der an ihrem Orte zu erwähnenden Verbesserung des Platinasbestes durch Cl. Winkler, die sich praktisch bewährt hat, aber von ihm selbst später gegen andere Träger des Platins vertauscht worden ist (S. 984).

I. Die Reinigung der Kiesofengase von Flugstaub.

Raynand und Pierron (Engl. Pat. Nr. 16 253, 15. Februar 1900) wollen diese Reinigung dadurch erzielen, daß sie die Gase zuerst verdichten und sich dann wieder ausdehnen lassen. Sie nehmen die Verdichtung der Gase am liebsten durch Absorption in Kieselgur vor, die spätere Ausdehnung durch Steigerung der Temperatur nach einiger Zeit. Dabei sollen die Verunreinigungen in dem porösen Materiale zurückbleiben, das man von Zeit zu Zeit erneuern muß.

G. E. Stone (Amer. Pat. Nr. 711 187 und 711 188, vom 14. Okt. 1902) entfernt die Arsendämpfe aus den Gasen, indem er diese auf eine Temperatur abkühlt, bei der das Arsen sich niederschlägt und dieses (As_2O_3) dabei in einem Körper aus Filtriermaterial auffängt. Später erhitzt man diesen Körper zur Austreibung des Arsens, das man kondensiert.

H. A. Frasch (U. S. Pat. Nr. 715 778, vom 16. Dez. 1902) wäscht und kühlt Pyritröstgase und komprimiert sie in Berührung mit einer bei

gewöhnlichem Druck gesättigten Lösung von schwefliger Säure. Dann wäscht er unter Druck mit frischem Wasser, läßt die übersättigte Lösung von SO_2 auf gewöhnlichen Druck zurückgehen und benutzt das hierbei entweichende reine SO_2. Die zurückbleibende Lösung wird gekocht und das entweichende SO_2 in den Absorptionsapparat zurückgeführt.

II. Regulierung der Temperatur.

Remmert spricht schon in einem deutschen Patente (Nr. 59 556 vom 23. Dez. 1890) den allgemeinen Satz aus, daß bei der Leitung eines heißen Gasstromes zur Umwandlung desselben über feste Körper, falls die chemische Reaktion Wärme entwickelt, sich senkrecht zur Richtung des Gasstromes Schichten von verschiedener Temperatur bilden, und erwähnt dabei auch als einen Einzelfall die Darstellung von SO_3 aus SO_2 und O durch das Kontaktverfahren. Die freiwerdende Wärme bringt die zunächstliegende Schicht des Kontaktmaterials auf die erforderliche höhere Temperatur, infolge wovon man die Gase von vornherein mit einer weniger hohen Temperatur einführen kann. Der Gasstrom kühlt dann die heißen Schichten ab, erhält selbst eine höhere Temperatur und bewirkt dadurch eine chemische Reaktion bei Berührung mit den später folgenden Schichten des Füllmaterials. Dadurch wird die intensivste Reaktion für die betreffende Umwandlung durch den ganzen Apparat hindurch verlegt, bis die letzten Schichten des Füllmaterials erreicht sind. Hat sich an dieser Stelle der Gasstrom schließlich noch höher erhitzt und kann nun diese Temperatur nicht an weiteres Füllmaterial abgeben, so wird im Innern des Apparates die Temperatur nicht höher als die des eintretenden Gasstromes sein, also die chemische Reaktion nachlassen. Dies hat man bisher durch höhere Erhitzung der Eintrittsgase wieder gut gemacht. Vorteilhafter aber ist es, die Richtung des Gasstromes umzukehren, sobald am Ende des Apparates die Füllmasse die höchste Temperatur erreicht. Dann verläuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ebenso günstig wie vorher, die Erhitzungsapparate behalten eine gleichmäßigere Temperatur und es wird an Brennmaterial erspart.

Raynaud und Pierron (Engl. Pat. Nr. 16 254, 15. Febr. 1900) wollen die katalytische Wirkung auf einem der folgenden Wege verbessern. 1. Man hält die Temperatur gleichförmig, aber wendet erst eine an Platin arme, dann eine daran reiche und dann wieder eine arme Kontaktsubstanz an. 2. Die Kontaktsubstanz bleibt die gleiche, aber die Temperatur ist zuerst niedriger, dann höher, dann wieder niedriger. Während der ersten Phase beginnt die Vereinigung von SO_2 und O, während der zweiten wird sie vollendet, da aber wieder etwas Dissoziation von SO_3 eintritt, so wird diese in der dritten Phase wieder aufgehoben.

Babatz (Engl. Pat. Nr. 1216, 19. Jan. 1900) erwärmt die gereinigten Kiesofengase mittels der nicht gereinigten Gase auf ihrem Wege nach dem Reinigungsapparate. Die auf diesem Wege nutzbar zu machende Wärme sollte mehr als genügen, um die gereinigten Gase auf solche Temperatur zu bringen,

daß eine weitere Heizung des Kontaktapparates unnötig wird (vergl. oben die früher genommenen Patente der Badischen und der Höchster Fabrik).

Daub und Deuther (Engl. Pat. Nr. 9536 vom 24. April 1902) wollen die Überhitzung der Kontaktsubstanz durch die Reaktionswärme in folgender Art verhüten. Der Apparat besteht aus abwechselnd angeordneten Heiz- und Kontaktkammern; die ersteren sind mit unabhängiger Vorrichtung zur Erhitzung oder Abkühlung der Gase versehen, und die letzteren mit einem Durchlaß für das gesamte durch die Kontaktmasse streichende Gas, in der Art, daß die Gase und die Kontaktmasse die Temperatur in der Kammer wechselseitig ausgleichen und unterhalten, und eine lokale Überhitzung vermieden wird.

Wenmaekers (Engl. Pat. Nr. 19902, 3. Okt. 1901) beschreibt einen Apparat, in dem die Kiesofengase zuerst abgekühlt, dann mechanisch trocken gereinigt, dann mit Dampf behandelt und schließlich durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet werden, worauf sie in den Kontaktapparat kommen. Die aus diesem austretenden Gase dienen zur Vorwärmung der eintretenden Gase. Nachdem das Anhydrid durch Absorption entfernt ist, kommen die Gase wieder in die Dampfkolonne zurück, um wieder in den Prozeß einzutreten.

G. C. Stone (U. S. Pat. Nr. 711186, vom 24. Okt. 1902) beschreibt einen Kontaktapparat, in dem die Kontaktsubstanz in voneinander unabhängigen Schichten so angeordnet ist, daß man die unwirksam gewordenen Schichten leicht erneuern kann.

P. Naef hat eine größere Anzahl von Patenten genommen, die sich auf die Behandlung fester Substanzen mit Gasen beziehen, in der Art, daß das heiße Gas durch die feste Substanz geführt, wieder entfernt, seine Temperatur wieder reguliert und das Gas von neuem durch die feste Substanz geführt wird, so daß mehrere Gasströme gleichzeitig hindurchgehen. In einem dieser Patente (Engl. Pat. Nr. 23415 C, vom 26. April 1899) wird auch die Oxydation von HCl und SO_2 durch Luft erwähnt. Weitere englische Patente folgen 1900: Nr. 18188 mit 134 Ansprüchen und Nr. 18191 mit 154 Ansprüchen; dann Nr. 14977 von 1901.

Die Tentelewsche Chemische Fabrik (Franz. Pat. Nr. 321275, vom 20. Mai 1902) beschreibt einen besonderen Apparat zur Temperaturregulierung für den vorliegenden Zweck.

Herreshoff (U. S. P. Nr. 719332 und 719333, vom 27. Januar 1903) zieht die Gase nach teilweiser Umwandlung von SO_2 und SO_3 ab, kühlt sie durch Wärmeaustausch mit Eintrittsgasen ab und läßt sie wieder in den Kontaktapparat zurückgehen, wofür er besonders konstruierte Apparate beschreibt.

Sébillot (D. R.-P. Nr. 109484) will Schwefelsäure (nicht Anhydrid) in der Art machen, daß Schwefelerze, mit Brennstoff gemengt, unter Einblasen von Luft in einem Schachtofen geröstet und dann in eine folgendermaßen eingerichtete Kontaktkammer geleitet werden. Die Kammer enthält auf einem durchlöcherten Doppelboden Bimssteinstücke, deren Zwischenräume mit losem Asbest ausgefüllt sind, und darüber eine Anzahl gelochter Tonplatten, auf denen Asbest und Platinschwamm ausgebreitet sind. Die Röstgase, gemischt mit Dampf und einer regulierten Menge von Luft, streichen in dieser Kammer von

oben nach unten und die gebildete Schwefelsäure wird am Boden durch mit Wasser gekühlte Röhren kondensiert. (Das deutsche Patent ist erloschen.)

III. Absorptionsapparate.

Stone (U. S. Pat. Nr. 695 180; Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 476) beschreibt einen Kühl- und Absorptionsapparat für Schwefelsäureanhydrid, bestehend aus einer Röhrenkombination, ohne besonderes Interesse.

Nach den amtlichen Alkali Reports Nr. 38, S. 16 sind in England dieselben Schwierigkeiten in Bezug auf Bewältigung der weißen Dämpfe und den Austrittsgasen, die bei den Oberfeuerpfannen u. s. w. auftreten (S. 716, 756, 811), auch bei dem Kontaktverfahren für SO_3 bemerkt worden.

Für die Absorption des Schwefeltrioxyds müssen wir in Betracht ziehen, daß durch das Waschen und Trocknen der Gase ziemlich erhebliche Mengen von Wasser in den Prozeß eintreten, die sich in verdünnte Schwefelsäure umwandeln und durch SO_3 erst auf die Stufe von H_2SO_4 gebracht werden müssen, ehe sie weiteres SO_3 als solches aufnehmen können. Die durch das Waschen den Gasen als SO_3 und SO_2 direkt entzogene Menge wird jedenfalls bei verschiedenen Prozessen verschieden ausfallen; bei dem Verfahren der Badischen Fabrik beträgt sie fünf bis acht Prozent des Ganzen und wird in Form einer Säure von 40° B. erhalten, die man für alle sonstigen Verwendungen von Kammersäure brauchen kann. Erheblich mehr wird durch das Trocknen der Gase herausgenommen werden. Bei Gas mit 7 Vol.-Proz. SO_2 beträgt das Gewicht der SO_2 pro Kubikmeter 200 g, das der daraus gebildeten SO_3 250 g. Nachdem wir die wohl ziemlich zutreffende Annahme, daß die Gase mit 25° C. und mit Feuchtigkeit gesättigt aus den Waschapparaten heraustreten, so werden sie eine Wasserdampfspannung von 23,5 mm = 27,3 g H_2O pro Kubikmeter besitzen, was 121,3 g SO_3 entspricht, oder fast der Hälfte der obigen 250 g SO_3. Insgesamt dürfen wir wohl annehmen, daß das in den Prozeß eintretende Wasser etwa 60 Proz. der SO_3 zu H_2SO_4 bindet und 40 Proz. als freies SO_3 disponibel läßt.

IV. Verbesserungen in der Herstellung von Kontaktsubstanzen.

Nach allerdings ziemlich unsicheren Berechnungen kann unter günstigen Bedingungen 1 kg Platin in Form von Platinasbest etwa 600 bis 700 kg SO_3 für 24 Stunden umwandeln. Es ist bei dem hohen Preise des Platins begreiflich, wenn man bessere Resultate zu erzielen versucht hat.

Besonders wirksame Kontaktsubstanzen werden nach einem Patente von Cl. Winkler (D. R.-P. Nr. 4566 vom 21. Sept. 1878) aus Edelmetallen oder Metalloxyden in feinster Verteilung so dargestellt, daß damit eine indifferente Unterlage beinahe in derselben Weise imprägniert wird, wie eine Gespinstfaser im Färbebade ausgefärbt wird. Als Kontaktsubstanz dient am besten Platin, auch Iridium und Palladium; mit weniger gutem Erfolge die Oxyde des Eisens, Chroms, Mangans, Kobalts und Kupfers. Zur indiffe-

63*

renten Unterlage eignen sich fast alle lockeren porösen Körper, vor allem Asbest, aber auch Glaswolle, Bimsstein, Kieselguhr, Ton und, sofern die Anwendung des Präparates keine höhere Temperatur erfordert, selbst organische Faserstoffe, wie Cellulose, Baumwolle, Schießbaumwolle, Schwämme u. s. w.

Um Asbest mit fein verteiltem Platin zu beladen, durchtränkt man ihn innig mit einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von Platinchlorid, der eine zur Reduktion des Platins ausreichende Menge von ameisensaurem Natron zugesetzt ist. Die durchgearbeitete, breiige Masse wird im Wasserbade eingetrocknet, wobei das Platin als Platinschwarz ausgeschieden wird und sich fest auf die Faser niederschlägt. Durch Waschen mit Wasser entfernt man die Salze, ohne Platin abzuspülen. Die Menge des niedergeschlagenen Platins hängt von der Konzentration der Platinchloridlösung ab; bei Asbest und Baumwolle läßt sich ein Platingehalt von mehr als 80 Proz. erreichen. — Metalloxyde zeigen nur bei höheren Temperaturen Kontaktwirkungen und lassen sich deshalb nur auf feuerbeständige Körper übertragen. So kann man Asbest oder Bimsstein durch Tränken mit Merkuronitrat, dann mit Ammoniumchromat, jedesmaliges Trocknen und schließlich gelindes Glühen innig mit Chromoxyd imprägnieren. Durch Tränken mit einer Auflösung von Kupferkarbonat in Ammoniak und gelindes Glühen wird festhaftendes Kupferoxyd niedergeschlagen. Asbest, mit einer Lösung von Manganchlorür, Kobaltchlorür u. dergl. getränkt und dann getrocknet, darauf in erwärmte Chlorkalklösung oder ein anderes geeignetes Fällungsmittel eingetragen, wieder getrocknet, ausgewaschen und geglüht, wird mit den entsprechenden Metalloxyden innig imprägniert.

Die auf solche Weise präparierten Kontaktsubstanzen bewirken infolge ihrer gleichmäßigen Beschaffenheit und der großen Oberfläche, welche sie darbieten, bei höherer, zum Teil sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Vereinigung von Gasen, wie z. B. die Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid, die Umwandlung des im Leuchtgase enthaltenen Schwefelkohlenstoffes in Schwefelwasserstoff, die Oxydation von Alkoholdämpfen u. s. w.; sie finden demgemäß bei allen chemischen Prozessen vorteilhafte Anwendung, welche sich auf die Erscheinung der sogenannten Kontaktwirkung zurückführen lassen.

Die Darstellung von ganz besonders wirksamem Platinschwarz ist von Löw (Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1890, S. 289) beschrieben worden. Schon Döbereiner hat gezeigt, daß der Grad der Wirksamkeit des Platinschwarz sehr von der Darstellungsmethode abhängig ist. Das mit Zink und Salzsäure dargestellte Schwarz ist weit weniger wirksam, als das mit alkalischer Traubenzuckerlösung gemachte, und dieses steht wiederum dem aus schwefelsaurem Platinoxyd durch Alkohol dargestellten nach. Das Verhältnis ist 1 : 1,8 : 2,6. Noch weit wirksamer aber ist folgendes Präparat, das mit 40- bis 45 proz. Formaldehyd dargestellt ist. 50 g Platinchlorid werden in ein wenig Wasser auf 50 bis 60 ccm aufgelöst und mit 70 ccm 40- bis 45 prozentigem Formaldehyd versetzt. Dazu setzt man ganz langsam und unter Abkühlung eine Lösung von 50 g Ätznatron in ebenso viel Wasser. Das meiste Metall scheidet sich sofort ab. Wenn man nach 12 Stunden den Niederschlag

mittels einer Filterpumpe abfiltriert, so geht eine gelbe Lösung durch, welche beim Kochen ein wenig Metall abscheidet. Wenn aber der größte Teil der Salze (Chlornatrium und ameisensaures Natron) durch Auswaschen entfernt ist, so läuft eine tiefschwarze Lösung ab, indem etwas von dem schwarzen Schlamme in Lösung geht. Man unterbricht daher das Auswaschen, bis ein innerhalb des schwarzen Schlammes vor sich gehender Oxydationsprozeß zu Ende ist, worauf die Flüssigkeit farblos abläuft. Jener Prozeß besteht in der schnellen Aufnahme von Sauerstoff durch die auf dem Filter befindliche schwarze Masse; die Temperatur steigt auf 36 bis 40° und viele Gasblasen steigen unter knisterndem Geräusche, welches mehrere Stunden dauert, auf. Der feine Schlamm ist nun in eine lose, poröse Masse umgewandelt, welche man auswäscht, bis jede Spur von Chloriden entfernt ist, worauf man sie auspreßt und über Schwefelsäure trocknet. Selbst eine Spur Chlornatrium ist außerordentlich nachteilig für die Wirkung des Platinschwarz, indem sich dann ein Überzug von Platinchlorid bildet. Die schwarze Masse enthält augenscheinlich eine organische Platinverbindung, welche dann durch Oxydation zerstört wird.

Majert (D. R.-P. Nr. 134 928) löst Platinchlorid in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton oder Essigäther, tränkt Asbest und dergl. mit der Lösung und zündet an. Das Platin wird reduziert und bleibt in feinster Verteilung und fest anhaftend zurück. So kann man Platinasbest von sehr großer Wirksamkeit mit nur 2 Proz. Platingehalt erhalten.

Langhans (D. R.-P. Nr. 134 738) verwendet die Doppelverbindungen des Methylsulfids und dessen Homologen mit Halogenverbindungen des Platins, gelöst in Bromoform.

Klaudy und Efrem (Deutsch. Pat. Nr. 113 705 vom 28. August 1899) verwenden wie gewöhnlich eine feuerfeste Unterlage mit einem Platinsalz in einer organischen reduzierenden Substanz, außerdem aber noch Flußsäure oder Kieselflußsäure. Sie beginnen damit, Meerschaum oder Ton mit Königswasser oder starker Schwefelsäure zu behandeln und die dadurch gebildeten Salze mit Wasser auszuwaschen. Dann setzen sie das Platinsalz und eine reduzierende Substanz, z. B. Zucker, mit oder ohne fein verteilten Kohlenstoff, zu, außerdem noch Flußsäure oder besser Kieselflußsäure, letztere, um eine harte poröse Masse zu bilden, welche auch besonders dadurch wirkt, daß sie die kleinsten Teile des Tones anätzt und dadurch die Oberfläche vergrößert. Der so geformte Brei wird geformt, getrocknet und gebrannt. Diese Massen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur als Katalysatoren (insbesondere zur Zündung von Gasflammen) und sind viel härter und dauerhafter als Platinasbest und dergleichen. [Vielleicht tritt hier eine größere Oberflächenbildung des Trägers durch Anätzung desselben ein.]

Neuendorf (Deutsch. Pat. Nr. 127 846 vom 28. Okt. 1899) verwendet als Träger des Platins die Sulfate von Baryum, Strontium oder Calcium, die man in der Art künstlich herstellt, daß man z. B. Chlorbaryumlösung zur Trockne eindampft, die entstehenden trocknen, porösen Salzkrusten mit Platinchlorid tränkt, trocknet und bei hoher Hitze durch einen Strom von SO_2, Wasserdampf und Luft oder durch Dämpfe von H_2SO_4 in Baryumsulfat

umwandelt. Noch zweckmäßiger ist (wegen Abfalls u. s. w.) die Tränkung mit der Platinlösung erst nach der Umwandlung in Sulfat vorzunehmen. Die so erhaltenen Kontaktsubstanzen sollen größere Wirksamkeit mit Unveränderlichkeit im Betriebe und Druckfestigkeit vereinigen.

Porter (U. S. Pat. Nr. 612 614, vom 18. Okt. 1898) beschreibt in erster Linie zur Darstellung als Gaszündmassen, Mischungen von katalytischem Metall mit unschmelzbaren Metalloxyden, wie Tonerde und dergleichen, hergestellt in folgender Weise. Eine Lösung von 1 Tl. Platinchlorid und 8 Tln. Aluminiumchloridhydrat wird zum Tränken von Baumwolle, Holzstoff oder anderem verbrennlichen Material verwendet und das Ganze an der Luft erhitzt, wobei die Unterlage verbrennt und ein inniges Gemenge von metallischem Platin und Tonerde in sehr poröser Form zurückbleibt. Die organische Substanz bewirkt die Reduktion des Platins bei niedriger Temperatur, und die Tonerde verhindert ein Zusammenbacken des Platinmohrs. Am besten ist es, wenn auf je 1 Tl. Pt 2 bis 6 Tle. Al kommen. Man kann auch Oxyde von Zirkon, Cer, Magnesium u. s. w. und statt Platin andere katalytische Metalle anwenden.

Goldenberg, Geromont & Co. (D. R.-P. Nr. 119 279) stellen Kontaktkörper aus nicht porösen, gesinterten Materialien in Form von Kugeln, Cylindern oder Platten her, auf denen eine sehr dünne poröse Tonschicht durch Einbrennen befestigt worden ist. Beide Materialien müssen feuer- und säurebeständig sein. Man tränkt diese Körper mit Platinlösung, welche nur in die poröse Oberfläche eindringt, aber den gesinterten Kern freiläßt, so daß das Platin durch die zwischen den Körpern zirkulierenden Gase, welche durch den dünnen Überzug diffundieren, vollständig ausgenutzt wird.

Saubermann (D. R.-P. Nr. 125 988) verteilt Asbest in feine parallele Fasern, die dann zu Geweben versponnen werden (besonders für Glühstrümpfe).

C. J. E. de Haën (D. R.-P. Nr. 128 616 vom 23. März 1900) überzieht Asbest mit Vanadinsäure in feiner Verteilung, indem er den Asbest mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammoniak tränkt und trocknet. Mittels dieses Körpers soll man ein Gemisch von SO_2 und O bei 465° bis zu 84 Proz. in SO_3 überführen können. Häussermann (Chem. Ztg. 1902, S. 6) führt an, daß man Vanadiumverbindungen schon seit langem als Sauerstoffüberträger kenne und auch für den vorliegenden Zweck schon vorgeschlagen habe. Vergl. auch oben die Versuche in Höchst.

Asbest mit Phosphorsäure getränkt und getrocknet soll nach dem französischen Patent Nr. 318 770 vom 17. Februar 1902 der Comp. Paris de Coul. d'Aniline bis 90 Proz. der SO_2 zu SO_3 oxydieren.

Bouhard und Loyer (Franz. Pat. Nr. 321 573, vom 22. April 1902) verwenden Oxyde der Tantalgruppe, die durch den elektrischen Strom zu einem Schwamm reduziert werden.

Briegleb (D. R.-P. Nr. 121 906, 25. Januar 1900) formt die Oxyde von Eisen, Kupfer oder Chrom mit 10 Proz. Ton zu Briketts, bringt diese auf einem Rost in einem senkrechten Schachte an und erhitzt die Masse vermittelst eines zweiten, tiefer liegenden Rostes, auf dem Koks, Anthrazit oder

Holzkohle, frei von Wasserstoff, verbrannt werden, oder auch durch Generatorgas. Der Brennstoff darf keinen Wasserstoff enthalten [augenscheinlich, weil die Gegenwart von Wasserdampf damals schon als schädlich erkannt worden war. Ein wasserstofffreies Brennmaterial in fester, flüssiger oder Gasform ist aber praktisch nicht aufzutreiben. Auch erscheint eine besondere Heizung der Kontaktsubstanz unnötig, da die eigene Hitze des Röstgases dafür ausreicht].

Blackmore (U. S. P. No. 686 021, von 1901) läßt heißes SO_2, das Schwefeldampf enthält, über Eisenoxyd streichen, um SO_3 zu erzielen, auf Grund davon, daß der Sauerstoff des Eisenoxyds durch eine größere Verwandtschaft zum Eisen besitzende Substanz ersetzt werde [?].

Derselbe (U. S. P. No. 686 022) bringt SO_2 in Berührung mit Eisenoxyd bei einer unter dem Dissoziationspunkt von SO_3 liegenden Temperatur, läßt das gebildete SO_3 in einen Kondensationsapparat gehen, erhöht dann die Temperatur des Eisenoxydrückstandes, läßt Sauerstoff darüber streichen, dann wieder bis zu passendem Grade abkühlen und beginnt den Prozeß von neuem durch Überleiten von SO_2.

Hans A. Frasch (U. S. P. No. 664 630, 25. Dezember 1900) verfährt wie folgt. Er läßt die Gase aus gewöhnlichen Erzröstöfen in einen „Konverter" streichen, der etwas mehr Schwefelerz, am besten Schwefelkies, enthält, worin aber nur so viel Erz verbrannt wird, um die nötige Temperatur zu erhalten und frisches Eisenoxyd zu erzeugen. Die Gase streichen durch diesen katalytischen Konverter von oben und unten; es kann darauf auch ein Apparat zur selbsttätigen Speisung angebracht sein, so daß die Menge der unten ausgezogenen Abbrände die Beschickung mit frischem Erze und dadurch die Temperatur reguliert. Nötigenfalls kann man die von dem ersten Röstofen kommenden Gase abkühlen, ehe sie in den Konverter eintreten, dessen Temperatur mithin durch die Menge des darin selbstverbrennenden Schwefels und diejenige des darin eintretenden Röstgases reguliert wird. Man kann einen solchen verhältnismäßig wenig Kies brennenden katalytischen Konverter an die gewöhnlichen in Zink-, Kupfer-, Nickelhütten u. s. w. verwendeten Röstöfen anhängen.

Ich selbst habe (wie S. 915 u. 982 kurz erwähnt) mit G. P. Pollitt in den Jahren 1900 und 1901 das Verhalten des Eisenoxyds als Kontaktsubstanz näher untersucht (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1105). Folgendes sind die Schlüsse, zu denen unsere Untersuchungen geführt haben.

1. Für den Umwandlungsgrad von $SO_2 + O$ in SO_3 durch glühendes Eisenoxyd ist es praktisch gleichgiltig, ob die Anfangsgase nur 2 Proz. oder bis 12 Vol.-Proz. SO_2 enthalten. Vermutlich schadet selbst eine noch größere Verdünnung nichts (vergl. die S. 908 mitgeteilte theoretische Bemerkung von Sackur). Über 12 Proz. SO_2 hinaus wird nicht nur die prozentische Umwandlung schlechter, augenscheinlich wegen des zu geringen Sauerstoffüberschusses, sondern es verschlechtert sich auch die Wirkung der Kontaktmasse für geringere Gehalte an SO_2.

2. Das durch Eisenoxyd in SO_3 umzuwandelnde Gasgemisch muß so trocken sein, wie es durch gründliche Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden kann. Durch Außerachtlassung dieser Maßregel wird

die Kontaktwirkung nicht nur sofort stark herabgesetzt, sondern es dauert auch längere Zeit der Behandlung mit Gasen in der Glühitze, bis sich die Kontaktmasse von dieser „Vergiftung" wieder erholt hat.

3. Durchaus gleiche Erscheinungen wie bei Anwendung von feuchten Gasen zeigen sich bei Anwendung von Eisenoxyd (reinem oder kupferhaltigem), welches der Luft ausgesetzt gewesen ist und dabei jedenfalls etwas Feuchtigkeit aufgenommen hat. Erst nach langem (30 Stunden oder noch länger dauerndem) Überleiten der Gase in der Glühhitze über das Eisenoxyd erreicht die Kontaktwirkung ihr Maximum, das aber sofort wieder stark sinkt, wenn das Oxyd nach dem Erkalten auch nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt bleibt.

4. Eine Verbesserung der Kontaktwirkung durch Behandlungsarten, welche die Oberfläche des Eisenoxyds auflockern sollten, war nicht zu erreichen. Oxyde, die durch Glühen von Ferrisulfat oder Ferrosulfat erhalten worden waren, zeigten eine weitaus geringere Wirkung als das durch Glühen von gefälltem Hydroxyd oder in Form von Kiesabbränden erhaltene Eisenoxyd. Ohne Zweifel wird die physikalische Beschaffenheit des Eisenoxyds einen erheblichen Einfluß auf seine katalytische Wirkung haben, aber es gelang bisher nicht, diesen Punkt näher aufzuklären.

5. Eine Beimengung von Kupferoxyd zum Eisenoxyd (Verwendung der Abbrände von kupferhaltigen Kiesen) ist günstig für die Umwandlung in SO_3.

6. Arsenige Säure wird bei hoher Temperatur (am besten etwa 700°, darunter weniger gut) vom Eisenoxyd vollständig aufgenommen, das man damit bis zu hohen Beträgen beladen kann, jedenfalls in Form von arsensaurem Salz. Das so behandelte Eisenoxyd, wenn es ziemlich viel (bei unseren Versuchen $2^3/_4$ Proz. Arsen (berechnet als As) enthält, zeigt eine gegenüber dem reinen Eisenoxyd ganz bedeutend (über 60 Proz.) vermehrte katalytische Wirkung zur Vereinigung von SO_2 und O. Wenn auf das mit Arsen beladene Eisenoxyd eine längere Schicht von arsenfreiem Eisenoxyd folgt, so vermindert sich der Prozentgehalt an SO_3 wiederum bis zu dem Grade, wie er für reines Eisenoxyd als Maximum auftritt (etwa 50 Proz.).

7. Auch bei kupferhaltigem Eisenoxyd zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Kontaktwirkung durch Aufnahme des Arsens.

8. Das Optimum der Temperatur für die Kontaktwirkung von reinem Eisenoxyd zur Bildung von SO_3 liegt bei 600 bis 620°. Unter 600° ist die Wirkung sehr gering; über 620° fällt der Prozentgehalt der Gase an SO_3 ziemlich schnell um ein Gewisses ab, bleibt aber dann bis 750° konstant, um erst darüber wieder deutlich zu sinken. Das Sinken der Umwandlung in SO_3 bei Erhöhung der Temperatur ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß der Gleichgewichtszustand für $SO_2 + O \rightleftarrows SO_3$ sich dann nach der linken Seite hin verschiebt. Der Umstand, daß zwischen 620 und 750° ein merkliches Sinken der Bildung von SO_3 nicht eintritt, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß hier zwei Arten von Zwischenreaktionen ins Spiel kommen, nämlich erstens die Bildung und Spaltung von Ferrisulfat, zweitens die abwechselnde Reduktion von Fe_2O_3 und Oxydation des entstehenden Fe_3O_4, deren Optima bei verschiedenen Temperaturen liegen.

Schwefelsäureanhydrid aus Abfallprodukten.

Teerige Abfallsäure, wie sie bei der chemischen Reinigung von Petroleum, Paraffin u. s. w. erhalten wird, soll nach J. D. Starck (Engl. Pat. Nr. 12028, 29. August 1889) in folgender Art auf SO_3 verwertet werden, welche von dem Verfahren von Ragosine und Dworkowitsch (S. 877) durch die Anwendung von Winklers Reaktion und anderweitig verschieden ist. Die Abfallsäure wird in das niedrigere Ende einer geneigten Eisenretorte eingelassen, in welcher sich eine endlose Schraube zum Herausschaffen der zuletzt zurückbleibenden koksähnlichen Masse bewegt. Das hier entstehende Schwefeldioxyd und Wasser werden mittels eines Kondensators und einer Waschkammer von Wasser und Kohlenwasserstoffen befreit, dann in einem Schwefelsäureturme getrocknet, mit einer passenden Menge von trockener Luft oder Sauerstoff gemengt und durch ein mit Platinasbest oder anderer Kontaktsubstanz gefülltes Rohr geleitet. Das entstehende Schwefelsäureanhydrid wird kondensiert oder in konzentrierter Schwefelsäure angenommen und das zurückbleibende Schwefeldioxyd wird in gewöhnliche Bleikammern geleitet.

Wiedergewinnung von Schwefelsäureanhydrid aus den solches enthaltenden Abfallprodukten, wie sie in Teerfarbenfabriken entstehen, ist der Gegenstand eines Patentes von Schulze-Berge (Deutsch. Pat. Nr. 35620), welcher Luftverdünnung zum Abdestillieren von SO_3 aus solchen Gemischen anwendet, wozu er einen besonderen Apparat konstruiert hat.

Die Anwendung von Destillation unter Luftverdünnung zwecks der Wiedergewinnung von SO_3 aus einem Gemische von rauchender Schwefelsäure und organischen Substanzen ist übrigens schon von E. D. Kendall am 4. August 1885 in Amerika patentiert worden (U. S. P. No. 323583), um bei niedrigerer Temperatur arbeiten zu können und weniger SO_3 zu zerstören (vergl. auch S. 876).

Aus den Austrittsgasen des Claus-Chance-Verfahrens zur Wiedergewinnung von Schwefel aus Leblanc-Sodarückständen gewinnen Carey, Heslop und die United Alcali Company (Engl. Pat. Nr. 10317, 5. Juni 1900) Schwefelsäureanhydrid in folgender Weise. Diese Gase, welche bekanntlich H_2S neben SO_2, O, N und Wasserdampf enthalten, werden mit Luft durch einen Ofen geführt, in dem das H_2O verbrannt wird; dann werden sie in einem Koksturm durch Schwefelsäure getrocknet und nun über Platinasbest, Eisenoxyd oder einen anderen Katalysator geführt. — Nach den amtlichen Alkali Act Reports No. 38, p. 15 wurde dieses Verfahren nur im kleinen Maßstabe versucht und wegen der Kosten auf Einführung in die Praxis Verzicht geleistet.

Zwölftes Kapitel.

Anderweitige Methoden der Schwefelsäuredarstellung.

Alle übrigen, in großer Zahl aufgetauchten Methoden zur Darstellung von Schwefelsäure können nur mit wenigen Worten besprochen werden, da keine einzige derselben, außer vielleicht den ersten, technischen Erfolg gehabt hat, oder solchen zu haben verspricht. Für die Einzelheiten muß auf die angezogenen Quellen verwiesen werden.

I. Oxydation der schwefligen Säure durch Stickstoffoxyde, aber ohne Bleikammern.

Vorschläge zum Ersatze der Bleikammern durch Kammern aus Kautschuk, Guttapercha, Schiefer, „Zeiodelit“, Glas u. s. w. sind auf S. 367 erwähnt worden.

MacDougal und Rawson (Engl. Pat. vom 21. November 1848) leiten SO_2 und Luft in einer Woulffschen Flasche durch Salpetersäure, wobei Schwefelsäure und Untersalpetersäure entstehen; die letztere durchstreicht mit der überschüssigen Luft noch mehrere mit Wasser gefüllte Gefäße, wobei die Salpetersäure sich regeneriert.

Hunt (Engl. Pat. vom 16. August 1853; auszüglich Wagners Jahresber. f. 1855, S. 50) leitet ein Gemisch von SO_2 und Luft durch einen mit Koks oder Kieselsteinen gefüllten Turm, in welchem Nitrose fortwährend niedertröpfelt. Dieses Prinzip war schon von Gay-Lussac vorgeschlagen worden, und wird im Gloverturme ausgeführt, soweit es praktikabel ist, d. h. mit Benutzung der entweichenden Gase in Bleikammern. Vergl. auch S. 889.

Persoz (Technologiste **17**, 461; Dingl. polyt. Journ. **139**, 427; Wagners Jahresber. f. 1856, S. 54) führt SO_2 durch mit 4 bis 6 Vol. Wasser verdünnte und auf 100° erhitzte Salpetersäure, oder durch eine Mischung von Salpetersäure oder einem Nitrat mit Salzsäure, in einem verhältnismäßig kleinen Gefäße von Glas oder Steinzeug, mit Vermehrung des Kontaktes durch ein Rührwerk. Die durch die Reduktion der Salpetersäure erzeugten Gase steigen in den Kondensationstürmen auf, wo sie durch einen aufsteigenden Strom von Luft und einen herabfallenden Wasserstrahl zu Salpetersäure regeneriert

werden. Die schweflige Säure dürfte sogar mit Kohlensäure, Stickstoff und anderen Gasen verdünnt sein. In der Praxis soll dieses Verfahren hauptsächlich (?) an der Unmöglichkeit gescheitert sein, passende Gefäße zu konstruieren, welche den Säuren widerstehen können.

Verstraets Röhrenapparat ist (Wagners Jahresber. f. 1865, S. 226) schon früher besprochen worden (S. 416). Der Juryberichtvon 1851 behauptete, daß ähnliche Steinzeuggefäße, konstruiert von Fouché-Lepelletier, in der Fabrik zu Javel bei Paris fungierten, und daselbst ein Drittel der Jahresproduktion von 3600 Tonnen Schwefelsäure darin gemacht würde, bei einem Drittel des Kubikinhaltes, und einem Achtel der Anlagekosten von Bleikammern. Diese Behauptung ist von Hofmann in seinem Report by the Juries 1862, p. 8 durch Originalkorrespondenzen als völlig irrig erwiesen worden.

Lardanis Apparat (Wagners Jahresber. f. 1868, S. 169) ist ebenfalls schon früher beschrieben worden (S. 416); er enthält kein wesentlich neues Prinzip.

Kuhlmann (Engl. Pat. vom 11. Dezember 1850) hatte schon früher vorgeschlagen, eine Mischung von H_2S (aus Sodarückstand) und Luft durch Salpetersäure zu treiben, wodurch fast aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert werden sollte.

Petrie (Engl. Pat. vom 11. August 1860; Wagners Jahresber. f. 1860, S. 154) wendet ein System von Steinzeugröhren, mit Kieseln gefüllt, an, durch welche ein Strom von Salpetersäure sich von der einen Seite, und ein solcher von SO_2 und Luft von der anderen bewegt, wobei die Mengen der Materialien und die Konstruktion des Apparates so eingerichtet sind, um Verlust an Salpetersäure zu vermeiden.

Finch, W. J. und S. Willoughby (Engl. Pat. Nr. 3086, 1884) pumpen ein Gemisch von Pyritröstgasen, nitrosen Gasen und Wasserdampf in einen Turm, wo sie einem gewissen Drucke ausgesetzt werden, um ihre Vereinigung zu befördern. Die entweichenden Gase gehen weiter in andere Türme und zuletzt durch einen Gay-Lussacturm.

W. Burns (Engl. Pat. Nr. 14441, 1886) sucht ebenfalls die Vereinigung der Gase durch Druck, zugleich mit einer eigentümlichen Art der Bewegung, zu befördern, wozu er einen sehr sinnreichen, aber kaum praktisch ausführbaren Apparat erdacht hat.

Hannay (Engl. Pat. Nr. 12247, 1886) läßt die schwefligen und salpetrigen Gase durch einen Kondensationsturm gehen, in welchem sie in viele Strahlen zerteilt und gut durchmischt werden, dadurch, daß sie durch Siebe gehen, welche durch einen fortwährenden Wasserstrom befeuchtet werden, wobei der Prozeß so lange wiederholt wird, bis die sich bildende Lösung von Schwefelsäure hinreichende Stärke erreicht hat; wenn dies der Fall ist, wird sie abgezogen und eine frische Wassermenge in den Apparat eingelassen.

A. und L. Q. Brin (Engl. Pat. Nr. 12070, 1886) verbrennen Pyrit mit reinem Sauerstoff und verwandeln das Gemisch von SO_2 und O durch salpetrige Gase in Schwefelsäure. Ich selbst nahm im Jahre 1888 ein Patent

für einen besonderen Apparat zu diesem Zwecke, aber nur zur Deckung gegen etwaige andere Patentnachsucher, da der Hauptzweck meiner Erfindung die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid war, für welche damals die Verwendung von reinem Sauerstoff noch lohnend erscheinen konnte (vergl. S. 903).

Durand, Huguenin & Co. (Franz. Pat. Nr. 205589 von 1890) lassen ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft durch Behälter streichen, welche mit Lösungen von Salpetersäure oder Salpetrigsäure gefüllt sind und mit Kondensationstürmen abwechseln. Die Flüssigkeiten fließen in methodischer Art den Gasen entgegen, so daß man zuletzt konzentrierte, von salpetrigen Produkten freie Schwefelsäure erhält. Die Gasmischung wird durch Einpressen eines Luftstromes in die Schwefel- oder Pyritöfen erzeugt, wodurch man auch den zur Überwindung der Flüssigkeitssäulen nötigen Druck erhält.

Barbiers Apparat (Deutsch. Pat. Nr. 69501; Engl. Pat. Nr. 12726, 1892) besteht aus sechs stufenweise aufeinander folgenden Türmen, gefüllt mit Hohlstücken aus Sandstein, Quarz u. dergl., in deren untersten das Röstgas einströmt. Die Türme sind abwechselnd unten und oben miteinander verbunden; der oder die letzteren dienen als Gay-Lussac-Türme. Aus einer von außen gefeuerten Konzentrationspfanne strömen nitrose Dämpfe und Wasserdampf ein. Die in den Türmen entstehende Säure tropft in unter ihrem offenen Boden befindliche Verdampfpfannen oder einen Sammelkanal. Sie werden mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure und nötigenfalls auch mit Dampf gespeist. — Nach darüber empfangenen Privatnachrichten soll man in Barbiers Apparat außerordentlich viel Salpetersäure brauchen; auch werden Verstopfungen bewirkt; endlich hat auch die hohe Lizenzgebühr von Versuchen mit demselben abgeschreckt. Auch Candiani (Chem. Ind. 1895, S. 153) bemerkt, daß die einzige italienische Fabrik (in Villafranca), welche Barbiers Verfahren eingeführt hat, damit schlechte Erfahrungen gemacht habe.

Boissieu (Bull. Soc. Chim. (3) **11**, 726) beschreibt den Barbierschen Apparat von neuem, der nach ihm sehr gute Resultate geben soll, ohne daß aber hierfür ziffernmäßige Belege gegeben werden.

Pierron (Mon. scient. 1900, p. 367) berichtet ganz bestimmt, daß Barbiers System nicht mehr im Betriebe ist.

Staub (Engl. Pat. Nr. 12675, 1894; D. R.-P. Nr. 88784, das letztere wieder aufgehoben) wollte ebenfalls ausschließlich mit Türmen arbeiten, und zwar mit den S. 437 erwähnten „Kegeltürmen“. Kleinere Versuche damit wurden (nach Auskunft von der Chemischen Fabrik Rhenania) 1895 zu Stolberg und in großem Umfange 1896 von E. Gulden & Co. zu Wittenberg gemacht. Namentlich das letztere, kostspielige Experiment zeigte, daß das Verfahren weit davon entfernt war, mit der Bleikammer konkurrieren zu können. Die Umwandlung der SO_2 erfolgte nicht mit genügender Sicherheit und die Betriebskosten, insbesondere der Salpeterverbrauch, waren viel zu hoch.

Ich habe mich schon früher (S. 426) dahin ausgesprochen, daß theoretische Betrachtungen keineswegs der Annahme im Wege stehen, daß man die Bleikammer durch Reaktionstürme ersetzen und dabei die Schwefelsäure auf vorteilhaftem Wege fabrizieren könne. Auch haben wir schon Niedenführs

Entwurf für ein derartiges System kennen gelernt (S. 432). Es ist durchaus möglich, daß schließlich etwas derart zu stande kommt und sich behauptet, wenn das auch jedenfalls noch so manche Mühe kosten wird, bis alles im einzelnen ausgearbeitet ist und vor allem der allen früheren derartigen Systemen anhängende Vorwurf des zu hohen Salpeterverbrauches beseitigt ist.

II. Oxydation von schwefliger Säure ohne Salpetersäure.

Gossage (Patent vom 6. Oktober 1857; Wagners Jahresber. f. 1858, S. 95) verbrennt Schwefelwasserstoff aus Sodarückstand, kühlt die Verbrennungsprodukte ab, läßt sie in einem mit Wasser gespeisten Koksturme aufsteigen, läßt die dadurch erhaltene Lösung von SO_2 in einem anderen mit heißer Luft gespeisten Koksturme herabrinnen, wobei die SO_2 zum Teil schon in SO_4H_2 übergeht, und führt die übrige SO_2 in eine Bleikammer, wo sie wie gewöhnlich vollständig oxydiert wird. Nach Gossages eigenem Geständnisse an Hofmann (Report by the Juries 1862, p. 9) ist das Verfahren nicht praktisch.

Petries engl. Patent vom 1. November 1852 (Wagners Jahresber. f. 1855, S. 52) beruht darauf, eine auf 300⁰ erhitzte Mischung von SO_2 und Luft in Röhren aus Ton oder emailliertem Eisen mit einer Füllung von Kieseln oder fein verteiltem Platin einem Wasserregen begegnen zu lassen.

Hähner (engl. Patent vom 28. März 1854; Wagners Jahresber. f. 1855, S. 49) wendet Chlor bei Gegenwart von Wasserdämpfen zur Oxydation der SO_2 an. Dasselbe Verfahren ließ sich Macfarlane patentieren (Wagners Jahresber. f. 1864, S. 153).

Houzé Monit. Industr. 7, 65) will SO_2, Luft und Wasserdampf in Steinzeuggefäßen etwas unterhalb der Rotglut zusammenbringen. Eben solche Gefäße sollen es gestatten, die Säure durch heiße Luft oder überhitzten Dampf ohne Stoßen zu destillieren.

Deacon zeigte 1871 (Chem. Trade Journ. 1889, 5, 193), daß eine Lösung von Schwefeldioxyd und atmosphärischer Luft in Gegenwart einer Lösung von Kupfersulfat in Schwefelsäure verwandelt wird; aber diese Beobachtung scheint sehr wenig bekannt geworden zu sein. Später wurde sie ganz unabhängig von Rößler gemacht und im besonderen zur Beseitigung sauren Hüttenrauches verwendet, wie es S. 324 beschrieben worden ist. Diese Erfindung ist zur Fabrikation von Schwefelsäure kaum verwendbar, wohl aber zu der von Kupfervitriol mittels sonst verloren gehenden Schwefeldioxyds. Dasselbe Verfahren weiter ausgedehnt auch auf Salze von Mangan, Eisen und Zinn, ist von Clark (für Daguin) im Jahre 1888 (Nr. 3669) für England patentiert worden.

Surcouf (Franz. Pat. Nr. 310 600, 7. Mai 1901) will Schwefelsäure aus SO_2 mittels Ozon darstellen, unter äußerer Erhitzung (ebenso Salpetersäure aus Ammoniak).

Sebillot (D. R.-P. Nr. 109 484) verwendet SO_2, Luft und Dampf in mit Bimsstein gefüllten Türmen, ohne Anwendung von Salpetersäure, bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure.

Die Fabrikation von Schwefelsäure durch die katalytische Wirkung von Platin, Eisenoxyd u. s. w. ist im 11. Kapitel beschrieben worden.

III. Schwefelsäure durch chlorierende Röstung von Pyriten.

Kenyon und Swindells (Engl. Pat. vom 21. Mai 1872) wollen Chlornatrium oder Chlorkalium mit Pyrit oder Kupferkies rösten, und die Röstgase in hohen Türmen mit Salpetersäure oder Chromsäure (!) behandeln, um die schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, und zugleich das Chlor abzuscheiden. Wagner (Jahresber. f. 1874, S. 272) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß bei diesem Prozesse ja die Schwefelsäure als Alkalisulfat im Rückstande bleiben wird.

IV. Schwefelsäure durch Elektrizität.

Reynoso ließ sich 1875 ein Patent darauf geben (Dingl. polyt. Journ. **219**, 472), durch ein komprimiertes, auf sehr niedriger Temperatur gehaltenes Gemisch von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft elektrische Funken durchschlagen zu lassen. Die Bildung von SO_3 aus einem Gemenge von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O durch Elektrizität ist von H. Buff und A. W. Hofmann (Ann. Pharm. **113**, 129) im Jahre 1860 zuerst beobachtet worden; Deville (Bull. Soc. Chim. [2] **3**, 366; Liebigs Jahresber. 1865, S. 59) hat beobachtet, daß man bei Gegenwart von Vitriolöl, welche die SO_3 absorbiert, das ganze Gasgemenge auf diese Weise zu SO_3 vereinigen kann.

Wacker (Deutsch. Pat.-Anm. W, Nr. 10532, 1894 und Nr. 10591, 1895; engl. Patent Nr. 3183, 1895) will konzentrierte Schwefelsäure durch Elektrolyse von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure darstellen, der ein kontinuierlicher Strom von SO_2 zugeführt wird. Dies geschieht in einem Steinzeuggefäße, das durch ein Diaphragma aus poröser Steinzeugmasse in zwei Zellen geteilt wird. In die Anodenabteilung leitet man einen langsamen Strom SO_2 ein; an der Kathode bildet sich eine milchige Trübung von Schwefel, mit ganz wenig H_2S. Wenn man Salzsäure zusetzt, aus welcher bei der Elektrolyse Chlor entsteht, so tritt keine Schwefelabscheidung ein, indem das Chlor die SO_2 direkt zu H_2SO_4 oxydiert. Auch kann man als ähnliche Sauerstoffüberträger Kochsalz oder Natriumsulfat (letzteres zur Bildung von Überschwefelsäure) benutzen, ferner Chlorate, Nitrate und dergleichen. [Das Verfahren klingt in dieser Form ziemlich abenteuerlich.]

A. E. Johnson (U. S. P. No. 659236) sendet elektrische Funken in eine Kammer, die Schwefelsäuredämpfe enthält [?] und führt Knallgas ein, das durch die elektrischen Funken zur Explosion gebracht wird, wobei die mit Säure beladenen Feuchtigkeitsteilchen zur Niederschlagung gebracht werden [?].

Vergl. auch Van Denbergs Patent, S. 1008.

E. B. Jacobs (U. S. P. No. 704831, vom 15. Juli 1902) preßt SO_2 durch eine poröse Anode, wo es durch den bei der Elektrolyse von Wasser entstehenden Sauerstoff oxydiert wird. Dies findet im unteren Teile des Bades

statt, und das Oxydationsprodukt wird von der Kathode entfernt gehalten, an der eine solche Stromdichte herrscht, daß die SO_2 gar nicht hinzutreten kann und der Wasserstoff schnell entweicht. Nach Angaben des Erfinders (Min. Ind. **10**, 602) erreiche man einen elektrolytischen Effekt von 54 Proz., bei einer Potentialdifferenz von 2 Volt und einer Stromdichte von 15 bis 20 Ampère pro Quadratfuß Anodenfläche.

A. Friedländer (D. R.-P. Nr. 127 985) elektrolysiert verdünnte Schwefelsäure oder Wasser unter Anwendung von Diaphragmen, wobei gleichzeitig SO_2 in den Anodenraum eingeführt wird, der vom Kathodenraum in der Art getrennt ist, daß die Gase nicht kommunizieren können. Dabei hält man die Gase unter dem nötigen Druck und entfernt die Reaktionswärme durch Kühlung von innen oder außen. Im Kathodenraum ist die Reaktion: $H_2SO_4 = H_2 + SO_4$. Der Wasserstoff wird abgeleitet; die SO_4-Jonen wandern durch das Diaphragma in den Anodenraum, wo sie SO_2 vorfinden und damit in folgender Weise reagieren: $SO_4 + SO_2 = 2\,SO_3$. Die Flüssigkeiten bleiben vollständig klar und es erfolgt keine Ausscheidung von Schwefel, wie dies bei früheren Versuchen zur elektrolytischen Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd immer eintrat.

Boehringer & Söhne (D. R.-P. Nr. 117 129) erreichen denselben Zweck dadurch, daß sie der Anodenschwefelsäure Mangansulfat als Sauerstoffüberträger zusetzen, wodurch das zugeteilte SO_2 schließlich in Schwefelsäure von $63^1/_2{}^0$ Bé. übergeht.

V. Schwefelsäure aus Sulfaten.

Die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleies sind in der Glühhitze so gut wie ganz beständig; die sauren (primären) Sulfate der Alkalien gehen dabei zunächst in Pyrosulfate über ($2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$) und die letzteren spalten sich dann weiter in neutrale Sulfate und Schwefelsäureanhydrid. Dieses Verfahren kann jedoch aus naheliegenden Gründen nicht zur eigentlichen Schwefelsäurefabrikation, sondern nur zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure in Frage kommen, und ist davon bei dieser die Rede gewesen (vergl. S. 878).

Auch die meisten anderen Sulfate eignen sich nicht zur Schwefelsäurefabrikation. Nur diejenigen, deren Metallradikale sehr schwach positive Eigenschaften haben, vor allem die der Sesquioxyde, also wesenlich des Eisenoxydes und (in geringerem Grade) der Tonerde, sowie die *sauren* Sulfate anderer Radikale, entlassen die Schwefelsäure schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur und daher ganz oder größtenteils in unzersetztem Zustande; die übrigen Sulfate dagegen zersetzen sich erst bei viel höherer Temperatur, zerfallen dabei meist in Metalloxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, und geben nur einen, meist kleinen Teil Schwefelsäure als solche oder als Anhydrid ab. Wäre es auch anders, so würde ihr hoher Preis eine Benutzung derselben für die Schwefelsäurefabrikation unmöglich machen; sie werden ja meistens erst mit Hilfe von fertiger Schwefelsäure dargestellt. Selbst das billigste, leichtest zersetz-

bare aller hier in Frage kommenden Sulfate, das Ferrisulfat (schwefelsaure Eisenoxyd) kann nur zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, und auch dazu nur unter besonders günstigen Umständen, verwendet werden, wie schon im 11. Kapitel gezeigt worden ist.

Es bleiben also nur noch die in der Natur als solche schon vorkommenden und weit verbreiteten Sulfate des Baryts, Kalks und der Magnesia (Schwerspat, Gips und Kieserit) übrig, von welchen auch der erstere bisher noch nie ernstlich herangezogen worden ist; dagegen ist dies mit dem Gips und Kieserit vielfach der Fall gewesen.

Schwefelsäure aus Gips oder Anhydrit.

Die enormen Mengen von Schwefelsäure, die im Gips und Anhydrit in der Natur vorkommen und darin fast ganz wertlos sind, haben viele Vorschläge zu ihrer technischen Verwertung angeregt, welche jedoch nie von irgend welchem Erfolge begleitet waren. Am wenigsten dürfte heutzutage Aussicht hierauf sein, wo so große Schätze von reichen kupferhaltigen und anderen Pyriten aufgeschlossen worden sind, daß zunächst mit diesen an Billigkeit kein anderes Material konkurrieren kann.

1. Entwickelung von schwefliger Säure aus Gips.

Tilghman (Engl. Pat. vom 1. Februar 1847) leitet Wasserdampf über glühenden Gips; es soll CaO zurückbleiben und SO_3, O und etwas SO_3 entweichen.

Für ein hiermit identisches Verfahren hat Polony im Jahre 1887 ein österreichisches Patent erhalten (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 57).

Cary-Mantrand (Barreswil und Girard, Dict. de Chim. industrielle **1**, 37; Knapp S. 362) setzt rotglühenden Gips einem Strome trockener HCl aus (woher nehmen!); es entsteht $CaCl_2$, und SO_2, O und SO_3 entweichen.

O. Siemens (Dingl. polyt. Journ. **169**, 207; Wagners Jahresber. f. 1863, S. 208) zersetzt ein geschmolzenes Gemenge von Gips und Kochsalz durch Wasserdampf. Es bleibt basisches Schwefelcalcium nebst geringen Mengen von Na_2S, Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$; als Gas entwickeln sich SO_2, HCl und H_2S; um letzteren zu entfernen, wird in die geschmolzene Masse zugleich CO_2 und Wasserdampf eingeleitet. Dieses Verfahren wird von H. L. Buff (Wagners Jahresber. f. 1864, S. 170) in höchst abfälliger Weise kritisiert und gezeigt, daß die beobachtete Zersetzung eigentlich durch das glühende Eisen des Apparates hervorgerufen worden ist.

Kuenzi (Wagners Jahresber. f. 1858, S. 95) schmilzt Gips mit Quarz, Ton, Sand u. s. w. zu einer leichtflüssigen Schlacke, wobei SO_2 und O entweichen.

Frémy machte später denselben Vorschlag; ebenso Archereau (ebend. 1865, S. 271), wobei der letztere auch noch den Sauerstoff benutzen wollte.

O. Schott (Dingl. polyt. Journ. **221**, 442) glüht Natriumsulfat, Gips und Kohle, um dabei als Rückstand eine Fritte für Glasfabrikation zu erhalten; die SO_2 mit den übrigen Gasen soll in einer Bleikammer in Schwefelsäure umgewandelt werden.

Martin (Bull. Soc. Chim. **21**, 47; Wagners Jahresber. f. 1874, 273) will künstliches Schwefelmetall durch Schmelzen von 1700 Gips, 1000 Eisenoxyd und 500 Kohle in einem Hochofen darstellen, und dieses statt natürlicher Sulfurete abrösten. Er wird dabei aber im besten Falle nur Monosulfuret erhalten, und zwar zu einem viel höheren Preise als der des besten Pyrits.

Scheurer-Kestner (vergl. oben S. 877) behauptet, daß Calcium- oder Magnesiumsulfat beim Glühen mit Eisenoxyd, am besten mit Zusatz von Flußspat, Schwefelsäureanhydrid abgeben.

Cummings (Amerik. Pat. Nr. 342785; Engl. Pat. von Lake, Nr. 7355, 1886) calciniert ein Gemisch von Gips und Ton in einem Schachtofen; hierbei entsteht ein hydraulischer Zement, während SO_3, SO_2 und O ausgetrieben und in gewöhnlicher Weise in Schwefelsäure umgewandelt werden sollen (was bei so verdünnten Gasen eben nicht gut angeht).

2. Schwefelwasserstoff aus Gips.

Cary-Mantrand (a. a. O.) zersetzt Gips mit Kohle gemengt in der Glühhitze durch HCl-Gas, wobei sich $CaCl_2$, CO, H_2S und S bilden.

Köhsel (Wagners Jahresber. f. 1856, S. 57) zersetzt mit Kohle reduzierten Gips, also CaS, durch CO_2 und führt die letztere in Bleikammern.

Derselbe Vorschlag ist auch später noch mehrfach gemacht worden, in Verbindung mit besonderen Erfindungen zur Verwertung des Schwefelwasserstoffs, von welchen nur diejenige von Claus und Chance (S. 73 u. 318) erfolgreich gewesen ist. Bei den gegenwärtigen Schwefelkiespreisen ist aber auch die Anwendung des Claus-Chance-Verfahrens auf Gips ganz aussichtslos.

Claus, Baranoff und Hildt (Deutsch. Pat. Nr. 104188) erhitzen Gips mit Kohle in Retorten, wobei die durch die Reaktion:



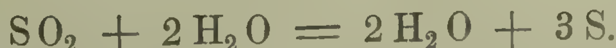
$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$

gebildeten Gase bis 90 Proz. CO_2 und unter 7,5 Proz. enthalten. Man läßt diese Gase bei Gegenwart von Wasser auf CaS wirken, so daß $CaCO_3$ und H_2S entsteht. Der H_2S wird in Retorten geleitet, die wasserfreies $CaSO_4$ enthalten und auf Rotglut erhitzt sind, wobei anfangs immer folgende Reaktion auftritt:



$$3CaSO_4 + 4H_2S = 3CaS + 4H_2O + 4SO_2.$$

Wenn aber ein Überschuß von H_2S vorhanden ist, so wirkt dies im nascierenden Zustande auf SO_2 und es bildet sich durch die Dumassche Reaktion freier Schwefel:



$$SO_2 + 2H_2O = 2H_2O + 3S.$$

3. Schwefelsäure direkt aus Gips.

v. Seckendorff zersetzt Gips mit Chlorblei bei 75° zu $CaCl_2$ und $PbSO_4$. Ein Gemenge dieses letzteren Salzes (5 Molekel) mit Salzsäure von 21° (4 Molekel) setzt sich bei 75° fast vollständig um in Chlorblei, das zu einer neuen Operation verwendet wird, und Schwefelsäure, welche man abgießt und konzentriert, mit Verdichtung der übergehenden Salzsäure. (Wagners Jahresber. f. 1855, S. 54.)

Shanks hat dieses Verfahren für Seckendorff am 9. Oktober 1854 in England patentiert (in Wagners Jahresber. f. 1855, S. 54 irrtümlich für ein besonderes Verfahren genommen).

Margueritte zersetzt Bleiphosphat mit Salzsäure; dabei entsteht $PbCl_2$ und Phosphorsäure, welche, mit Gips geglüht, sich in Calciumphosphat und Schwefelsäureanhydrid umsetzt. Das Calciumphosphat und das Chlorblei zusammen gekocht regenerieren Bleiphosphat, neben $CaCl_2$, welches wertlos ist, wodurch die Salzsäure immer verloren geht. (Wagners Jahresber. f. 1855, S. 58; Engl. Pat. vom 22. Dezember 1854).

Bandiner (Wagners Jahresber. f. 1858, S. 102), Fleck (Fabr. chem. Prod. aus tier. Abfällen, S. 131) Reinsch (Wagners Jahresber. f. 1870, S. 167) und andere Autoren erwähnen die Verwertung der Gipsschwefelsäure durch Behandlung von Ammoniumkarbonatlösung, wodurch Ammoniumsulfat entsteht. Dieser Prozeß ist in Frankreich schon lange in Anwendung, wirkt aber nur unvollkommen.

Van Denberg (U. S. Pat. Nr. 642 390) elektrolysiert Calciumsulfat im geschmolzenen Zustande in Gegenwart von überschüssiger Luft, wobei SO_3 entsteht, das man darauf hydratisiert.

Dreizehntes Kapitel.

Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation.

Das wichtigste Nebenprodukt ist da, wo kupferhaltige Pyrite verarbeitet werden, eben das Kupfer selbst, zugleich mit dem dabei gewonnenen Eisenoxyd, häufig auch Silber; darüber wird später ausführlich gehandelt werden. Bei nicht kupferhaltigen Kiesen wird dagegen nur ausnahmsweise das Eisen und das Zink derselben gewonnen. Es ist natürlich hier nur die Rede von solchen Metallen, deren Gewinnung nicht Hauptzweck des ganzen Prozesses ist.

Außerdem kann man als Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation anführen: Thallium, Selen.

Verwendung der Abbrände von nicht kupfrigem Kies.

Diese Abbrände (vergl. über Zusammensetzung derselben oben S. 273 f. und unten S. 1015) werden häufig zum Aufschütten von Wegen gebraucht, und geben recht feste, trockene und gleichmäßige Wege, welche sich freilich bald zu Staub zerfahren und dann bei nassem Wetter sehr kotig sind. Außerdem wird durch den Regen aus ihnen Eisen- und Zinksulfat ausgelaugt und kann in benachbarte Brunnen gelangen (Sarrazin, Arch. d. Pharm. **209**, 418).

Zur Absorption von Schwefelwasserstoff sind diese Abbrände oft in Vorschlag gebracht worden, und sollen (nach der Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe **1**, 70) als Reinigungsmasse für Leuchtgas und zur Desinfektion von Abtrittsgruben wirklich einige Verwendung gefunden haben. In ausgedehntem Maßstabe wird dies schwerlich der Fall sein, da diese Abbrände lange nicht so energisch absorbierend auf H_2S wirken, wie gefälltes Eisenhydroxyd oder Raseneisenstein, und die Reinigungsapparate daher enorm groß gemacht werden müßten. Eher scheint noch dauernden Erfolg zu versprechen die a. a. O. erwähnte Verwendung bei der Fabrikation von Eisenvitriol, zur Neutralisation der bei der Oxydation bituminöser Schiefer der Braunkohlenformation entstandenen Schwefelsäure, wozu man sonst metallisches Eisen benutzt.

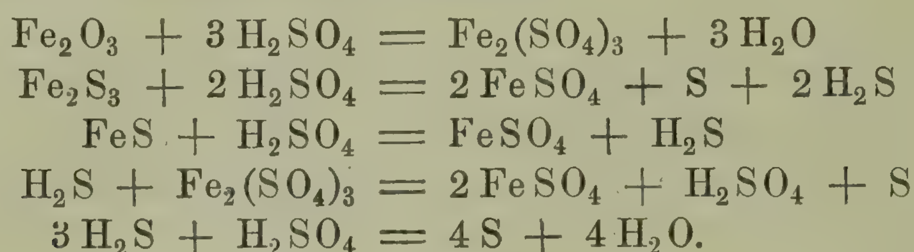
Auch auf nassem Wege hat man damit [oder mit „purple ore" (s. S. 1047)] Schwefelalkalien zersetzen wollen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen ist dies möglich nach Glühen des Eisenoxyds mit Soda, wobei ein Eisenoxydnatron (Natrium-

ferrit) entsteht, welches sehr energisch auf Lösungen von Schwefelalkalien wirkt. Hierauf beruhen u. a. die Sodafabrikationsverfahren von Arrot und Ellershausen (vergl. zweiten Band).

Verwendung von angefeuchteten Pyritabbränden zur Absorption von Salzsäuregas aus daran sehr armen Gasen nach Buisine, vergl. Bd. II, 2. Aufl., S. 337.

Gewinnung von Eisenvitriol und Schwefel.

Buisine (Deutsch. Pat. Nr. 73 222) patentiert Behandlung der Abbrände mit heißer, 60 grädiger Schwefelsäure. Die von Buisine angenommenen Reaktionen bei Einwirkung von heißer, 80 proz. Schwefelsäure auf unvollkommen gerösteten Schwefelkies sind folgende:



$$Fe_2O_3 + 3\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$$
$$Fe_2S_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,FeSO_4 + S + 2\,H_2S$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$
$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + S$$
$$3\,H_2S + H_2SO_4 = 4\,S + 4\,H_2O.$$

Als Reaktionsprodukte bleiben also schließlich nur übrig, außer Wasserdampf u. s. w., Schwefel und Ferrosulfat, deren Trennung keine Schwierigkeiten bietet.

Ferrisulfat, Ferrosulfat, Eisenchlorid.

A. und P. Buisine (Compt. rend. 1892, **115**, 51) finden, daß sich Pyritabbrände leichter als gewöhnlich angenommen in Ferrisulfat umwandeln lassen, nämlich durch Mengen mit der nötigen Menge von Schwefelsäure von 60° B. und Erhitzen auf nicht über 300° C. Die entstehende graue Masse ist kaum löslich in Wasser, wird aber leicht löslich durch Hydratisierung bei etwas erhöhter Temperatur. Das entstehende Produkt ist für viele Zwecke als äußerst billiges Ferrisalz direkt anzuwenden, oder kann durch Digestion mit metallischem Eisen in Eisenvitriol umgewandelt werden. — Auch Eisenchlorid läßt sich leicht darstellen, indem man die Salzsäuredämpfe aus Sulfatöfen in Cylinder, die mit Abbränden beschickt sind, streichen läßt, wobei sie unter Temperaturerhöhung absorbiert werden.

Bei Gebr. Schnorf in Uetikon trägt man Kiesabbrände unter stetigem Umrühren in warme 60 grädige Säure (vom Gloverturm) ein. Nach Vollendung der Reaktion wird die Masse in Wasser gelöst und mit Eisenabfällen zu Ferrosulfat reduziert. Zur Krystallisation wird die Lauge auf 35 bis 36° B. (bei 90° gemessen) eingedampft und mit eingehängten Eisenstreifen erkalten gelassen. Auf diesem Wege wird Eisenvitriol nicht nur billiger, sondern auch viel bequemer (wegen des Wegfalls der lästigen Wasserstoffentwickelung) als durch Auflösen von Eisen und Schwefelsäure hergestellt.

Mills (Deutsch. Pat. Nr. 86 589) will Kiesabbrände zu Eisenoxydul reduzieren, um dieses als Malerfarbe oder in der Pharmazie anzuwenden. Die

Abbrände werden gesiebt, gemahlen, mit „amorphem" metallischen Eisen gemengt (vermutlich ist „schwammförmiges" Eisen gemeint, wie wir es weiter unten kennen lernen werden) und bei Luftabschluß auf Rotglut erhitzt. Die Menge des zu verwendenden metallischen Eisens hängt von dem Prozentgehalte an Fe_2O_3 und Fe_3O_4 in den Abbränden ab; das magnetische Oxyd bedarf einer viel höheren Reduktionstemperatur. Für pharmazeutische Zwecke wird das gewonnene Eisenoxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, durch Natronlauge niedergeschlagen und der getrocknete Niederschlag durch metallisches Eisen reduziert. [Hierbei sind doch einige recht zweifelhafte Punkte!]

Arnois (Amer. Pat. Nr. 413428) will Pyritabbrände dadurch in eine brauchbare Malerfarbe umwandeln, daß er sie bei dunkler Rotglut in einer oxydierenden Atmosphäre mit einem Gemische von Calciumkarbonat und Kochsalz in verschiedenen Verhältnissen behandelt. [Vermutlich ließen sich auch andere der bekannten Verfahren zur Behandlung von Kolkothar, S. 874, hier anwenden, aber nur bei sehr reinen Pyriten, wie bei dem von Aguas Teñidas, wird man ein für solche Zwecke hinreichend reines Produkt erhalten.]

Benutzung der Kiesabbrände zur Darstellung von Eisen.

Früher konnte man die Abbrände von (nicht kupferhaltigem) Schwefelkies nicht zur Darstellung von Eisen benutzen, weil sie wenigstens 4 Proz. Schwefel und häufig noch mehr enthielten. Zu den ersten Versuchen der Verwertung solcher Abbrände in der Eisenindustrie gehört der von der Gesellschaft St. Gobain gemachte. Diese stellte schon 1873 zu Wien Eisen aus nichtkupfrigen Kiesabbränden aus, deren vollständige Entschwefelung durch wiederholte Röstung in dünnen Schichten im Perretschen Ofen erzielt worden war. Zu diesem Zwecke wird abwechselnd je eine Platte dieses Ofens mit Abbränden und eine andere mit frischem Feinkies beschickt; die bei der Verbrennung des Feinkieses sich entwickelnden heißen Gase bestreichen dann die mit den Abbränden bedeckten Platten und bewirken eine Nachröstung (Hofmanns amtl. Bericht 1875, **1**, 164).

Seit jener Zeit ist in Behandlung von Schwefelkies, sowohl in Stücken als in Pulverform, großer Fortschritt gemacht worden, und es gelingt dessen Entschwefelung bis zu weit höherem Grade, aber natürlich nur dann, wenn das Erz rein ist, d. h. wenig oder kein Schwefelzink und Schwefelblei enthält. Man kann solche reinen Erze in Stücken bis auf 2,5 oder selbst 2 Proz., und in Pulverform sogar bis unter 1 Proz. Schwefel in den Abbränden ausbrennen, und kann in diesem Falle die letzteren wie gewöhnliche (ziemlich unreine) Eisenerze verhütten. Bei dem schönen Schwefelkies von Aguas Teñidas (S. 46) kann man selbst den Stückkies bis auf 1 Proz. Schwefel und noch darunter abrösten.

In England verlangen jetzt (1902) die Eisenhütten eine Garantie von nicht über 2 Proz., in Deutschland nicht über 1,5 Proz. Schwefel in den Abbränden.

Um das abgeröstete Erzklein in größeren Mengen im Hochofen verhütten zu können, ohne ihn zu verstopfen, hat man sehr häufig versucht, es mit verschiedenen Materialien einzubinden, jedoch ohne großen Erfolg. Ein neueres englisches Patent von J. Cahen (10. Juni 1875) soll wiederum das Gleiche bewirken; er formt die Abbrände mit Teer, Torf und Kalkstein zu passenden Klumpen, welche im Hochofen niedergeschmolzen werden; das erhaltene Eisen soll außergewöhnlich rein sein, indem der Schwefel von dem Kalk aufgenommen wird, und der Torf zur Bildung von sich verflüchtigendem Phosphorwasserstoff beiträgt(?). Auch J. L. Bell bindet das Erzklein mit Kalk ein, läßt die daraus geformten Ziegel oder Klumpen durch Erhärten des Kalkes Konsistenz annehmen und verwendet sie dann im Hochofen. Alle solche künstliche Konglomerate werden bei dem großen Drucke im Hochofen doch bald zermalmt und wirken nicht viel besser als das pulverförmige Erz.

Der Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein (deutsch. Pat. Nr. 61061) läßt die aus Kiesabbränden dargestellten Preßsteine sintern, um sie besser verhütten zu können. Die gepreßten, noch feuchten Briketts werden in einem Brennofen aufgestellt, dessen Sohle durch darunter angebrachte Kanäle mittels Gasfeuerung (z. B. von Gichtgas) geheizt wird; die Flamme geht dann in den Ofenraum hinein und direkt durch die Steine hindurch. Die Hitze wird weiter durch zwei Koksfeuer gesteigert, deren Flamme ebenfalls direkt durch die Steine hindurch streicht, und wird schließlich bis auf Weißglut gebracht. (Näheres Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 186.)

Richters (Dingl. polyt. Journ. **199**, 292; Wagners Jahresber. f. 1871, S. 21) verfolgte die Anwendung der Pyritabbrände in einem Kokshochofen durch die Analyse aller in Frage kommenden Produkte. Wenn der Beschickung auf 38 gerösteten Magneteisenstein und $1\frac{1}{2}$ Blackband noch 25,5 Kiesabbrände von der auf S. 274 gegebenen Zusammensetzung, also mit 4,35 Proz. SO_3 und 1,53 S in anderer Form, und 35 Kalkstein beigegeben wurden, so fiel unter besonders günstigen Verhältnissen ein Roheisen von nur 0,022 Proz. Schwefel; bei minder garem Gange des Ofens jedoch (Abnahme der Temperatur im Schmelzraum), obwohl auf 53,5 andere Eisenerze nur 12 Kiesabbrände und 33,5 Kalkstein genommen wurde, zeigte das Roheisen 0,049 — 0,088 — 0,096 — 0,224 Proz. Schwefel. Bei einer dritten Gattierung von 19,2 Kiesabbränden, 46,5 anderen Eisenerzen, 30,1 Kalkstein und 4,2 Kapselscherben schwankte der Schwefelgehalt des Eisens von 0,033 bis 0,060 Proz., bei noch weiterem Zusatze von 3,77 Proz. Kapselscherben kam er auf 0,110 bis 0,146 Proz. In die schwefelärmeren Eisensorten ging immer eine große Menge Silicium ein, bis zu 3,485 Proz.

Die Abbrände von der Röstung des Schwelmer Kieses (vergl. S. 33) sollen namentlich ein vorzügliches Mittel zur Darstellung von Bessemerroheisen abgeben, da sie äußerst wenig Phosphor und Kupfer enthalten, welcher letztere für die Qualität des Stahles sehr schädlich ist. Nach F. Schmidt (Berg- und hüttenmännische Zeitung 1878, S. 68) hatten Rückstände von Schwelmer Kies folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	90,547	65,056 Fe
Eisenoxydul	0,520	
Doppelt Schwefeleisen	0,574	
Schwefelblei	0,142	
Schwefelkupfer	0,026	
Manganoxydul	0,463	
Tonerde	1,448	
Kalk	0,388	
Magnesia	0,220	
Schwefelsäure	1,110	
Phosphorsäure	0,035	
Kieselsäure	3,447	
Wasser	0,897	
	99,817	

Paur (Deutsch. Pat. Nr. 8730) behandelt die gemahlenen Abbrände mit einer Lösung von übermangansauren Alkalien, durch welche Natriumsulfat und MnO_2 entstehen sollen. Das erstere wäscht man aus, und der Rückstand gibt dann ein manganhaltiges, schwefelfreies Eisenerz (das wohl recht teuer käme!).

Henzel (Deutsch. Pat.-Anm. H, Nr. 12573) mischt Röstrückstände von Schwefelkies u. dergl. mit einer passenden Menge (5 bis 40 Proz.) von Tonpulver und etwas Wasser, und wirft das Gemisch mit der Schaufel, oder nach Formung in Ziegel, in den Hochofen ein. Durch eine oberflächliche Schmelzung des Tonerdesilikats wird das Erzpulver zusammengehalten, bleibt aber porös und für die reduzierenden Gase zugänglich. [Es ist schwer begreiflich, daß eine so einfache Anwendung längst bekannter Maßregeln, wie das „Einbinden" von pulverigen Erzen mit Ton, bis zur Auslegung des Patentgesuches gedeihen konnte.]

Wüst (Deutsch. Pat. Nr. 82120) versetzt die Kiesabbrände mit 7 Proz. Wasserglas, preßt das Gemisch und setzt es bei mäßiger Temperatur der Einwirkung von Kohlensäure aus, wodurch Kieselsäure und Natriumkarbonat entsteht. Die Kieselsäure wirkt verkittend; das Natriumkarbonat vermehrt die Schmelzbarkeit der Schlacke und verhindert durch Bildung von Schwefelnatrium, daß der in den Abbränden enthaltene Schwefel in das Roheisen übergeht.

Die Duisburger Kupferhütte (Deutsch. Pat.-Anm. D, Nr. 6242) mischt die Abbrände mit gemahlenem Hammerschlag oder ähnlichen Schlacken, eventuell auch mit Kalk, formt die Masse in Ziegel oder andere Stücke und trocknet sie auf einer Tenne. Je nachdem man Kalk verwendet oder nicht, braucht man 5 bis 20 Proz. Schlacken. Das so erhaltene Produkt ist konsistent genug für die Verwendung in Hochöfen und infolge der Beimischung von Schlacke auch porös, für die reduzierenden Gase zugänglich.

In England werden hartgepreßte Ziegel aus „purple ore" ohne Einbindematerial hergestellt, besonders für den Gebrauch in Siemens-Martin Hochöfen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 9).

Gewinnung von Zink aus Kiesabbränden.

Zinkhaltigen Kies, z. B. denjenigen von Meggen, kann man in den Kiesöfen nie so gut wie reines Erz entschwefeln, da das Zinksulfat zu seiner Zersetzung zu große Hitze beansprucht. Die Abbrände von solchen Erzen enthalten sowohl zu viel Schwefel, als auch zu viel Zink, als daß sie ohne besondere Behandlung zur Entfernung dieser Beimengungen in der Eisenindustrie verwertet werden könnten. Hierauf bezieht sich das Verfahren von P. W. Hofmann zur Verwertung der Abbrände von Meggener Schwefelkies (Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure **18**, 521). Er fand, daß sich diese sehr schwer entschwefeln ließen, und daß dies von einem Zinkgehalte herrühre, welcher manchmal bis 6 Proz. steigt. Das Zink ist in den Abbränden als Sulfat enthalten, welches sich bekanntlich erst in sehr hoher Temperatur zersetzt. Man kann den Zinkvitriol daraus durch methodische Auslaugung mit Wasser von 40° gewinnen, aber verunreinigt mit Eisenvitriol und daher schwer verkäuflich; dagegen gelingt die Lösung sämtlicher Schwierigkeiten, wenn man den Laugen von 1,25 Volumgewicht für jedes Äquivalent der darin enthaltenen Schwefelsäure ein Äquivalent Kochsalz zusetzt und auf 30° erwärmt, wodurch man Laugen von 1,38 Volumgewicht erhält; beim Erkalten kristallisiert Glaubersalz in solchen Massen aus, daß es alle Unkosten deckt. Die Mutterlauge enthält Chlorzink mit mehr oder weniger Kochsalz, Eisenvitriol, Zinkvitriol und Glaubersalz. Beim Eindampfen auf 54° B. = 1,60 Volumgewicht scheiden sich aber sämtliche fremden Salze aus, und es bleibt Chlorzink zurück, mit nur Spuren von Sulfaten und Eisen, welches in fester oder flüssiger Form in den Handel gebracht wird, namentlich zum Imprägnieren der Eisenbahnschwellen. Die Rückstände vom Auslaugen der Sulfate u. s. w. werden aus den Auslaugekästen entfernt und einige Tage zum Trocknen an der Luft liegen gelassen, wobei sie zum großen Teile in Staub zerfallen; beim Durchwerfen durch ein Sieb findet man, daß das Durchfallende fast schwefelfrei ist, während die gröberen zurückbleibenden Stücke noch viel Schwefel (jedenfalls als Monosulfuret) enthalten. Die Eisenrückstände können bei günstigen Transportverhältnissen ebenfalls im Hohofen verwendet werden. In Außig verarbeitete man früher den auf ganz ähnliche Weise gewonnenen rohen Zinkvitriol durch Zusatz von Chlorcalcium (von der Schwefelregeneration aus Sodarückstand) auf gefällten Gips für Papierfabriken und Chlorzink. Diese Fabrikation hat jedoch schon längere Zeit, angeblich wesentlich aus Mangel an Absatz, aufgehört.

Creutz (Chem. Ind. 1883, S. 258) gibt an, daß das Verfahren von Hofmann keine weitere Verbreitung erlangt habe, weil die Reaktion nicht so glatt vor sich gehe, als dies dort hingestellt sei. Das in der Chlorzinklauge zurückbleibende Natriumsulfat ist bei der Verwendung zur Imprägnierung von Holz schädlich. Ebenso wenig konnte man durch Vermischen der Lösungen von Chlornatrium und Zinksulfat in der Kälte, wie sie in dem amerikanischen Patent Nr. 236051 vorgeschrieben ist, gute Ergebnisse erhalten. Diese Schwierigkeit wird durch die Bildung von Doppelsalzen von Zink und Natrium

verursacht. Man wendet daher am besten Chlorcalcium (vergl. oben) in folgender Weise an. Die Kiesabbrände werden so lange wie möglich durch Verwitterung überlassen, um die Eisen- und Manganverbindungen, sowie die schweflige Säure zu oxydieren. Man laugt sie dann aus und erhält aus 3 Proz. Zink enthaltenden Abbränden eine Lösung von Zinksulfat vom spez. Gew. 1,16, welche fast ganz eisenfrei ist und nur Spuren von Mangan und Kobalt enthält. Diese Lage wird mit Chlorcalciumlauge, wie sie vom Weldon-Verfahren abfällt, vom spez. Gewicht 1,116 vermischt, indem man ein wenig Zinksulfat im Überschuß läßt. Es entsteht ein Niederschlag von Gips, welchen man abfiltriert. Die klare Lauge, vom spez. Gew. 1,075, wird in einer eisernen Pfanne mit Oberfeuer verdampft, wobei man ein wenig Chlorkalk zur Ausfällung von Mangan und Kobalt im Zustande von Superoxyden zusetzt. Bei einer Konzentration von 1,5 sind die letzten Spuren von Gips niedergeschlagen und die klare Lauge enthält nur Chlorzink mit ein wenig Zinksulfat, nicht mehr, als bei der Auflösung von Bruchzink in käuflicher Salzsäure entsteht. Dieses Verfahren hat den Nachteil, Brennmaterial zur Abdampfung der Lauge zu erfordern, aber es liefert eine zur Imprägnierung von Holz vollkommen geeignete Lauge. Man kann die Abdampfkosten sparen, wenn man die rohe Chlorzinklauge auf Zinkhydroxyd (für Reinigung von Sodarohlauge von Sulfid) behandelt, indem man Kalk zusetzt und den Niederschlag durch ein Sandfilter abfiltriert.

Egestorffs Salzwerke (Deutsch. Pat. Nr. 23712) reinigen Pyritabbrände von Zink durch Verwitterung und Auslaugung. Zu der Lauge setzen sie Calcium- oder Baryumkarbonat und behandeln sie mit einem Luftstrome. In diesem Falle wird das Eisen rasch niedergeschlagen, und man erhält einerseits ein zinkfreies Eisenoxyd, andererseits ein eisenfreies Zinksalz.

Die Königshütter Berg- und Hüttenverwaltung (Deutsch. Pat. Nr. 28465) unterwirft zinkhaltige Abbrände der chlorierenden Röstung und laugt mit schwacher Salzsäure aus. Nötigenfalls wird die Lauge entkupfert und so weit abgekühlt, daß Glaubersalz auskristallisiert. Das Zink bleibt in der Mutterlauge und wird auf bekannte Art (vermutlich hauptsächlich als kristallisierter Zinkvitriol) verwertet.

Kosmann (Fischers Jahresber. 1886, S. 268) erklärt, daß alle bis dahin vorgeschlagenen Verfahren zu obigem Zwecke von zweifelhaftem ökonomischen Werte sein.

Die Aktiengesellschaft für chemische Industrie in Schalke gewinnt aus den Abbränden von westfälischem Schwefelkies durch chlorierende Röstung und Auslaugen eine Zinklösung, welche mit Schwefelbaryumlösung (aus Schwerspat dargestellt) versetzt, die bekannte, aus Baryumsulfat und Schwefelzink bestehende Malerfarbe Lithopon liefert, das als ungiftiger Ersatz für Bleiweiß viel gebraucht wird. Das auf diesem Wege erzeugte Lithopon war 1902 in Düsseldorf ausgestellt.

Kellner (Engl. Pat. Nr. 7028, 1901) gewinnt Zink aus Kiesabbränden, indem er diese mahlt, mit wässeriger schwefliger Säure behandelt, um das Zink in Bisulfit überzuführen, dieses durch Oxydation mit Luft in Sulfat ver-

wandelt, das letztere durch Chlornatrium oder Chlorkalium in Chlorid überführt und dann das Zink durch Elektrolyse abscheidet.

Herberts (Deutsch. Pat. Nr. 38780) behandelt zinkhaltige Pyritabbrände in einem eisernen Kessel mit gespanntem Dampf, wodurch Zink- und Eisensulfat in Lösung gehen, während Eisenoxyd im Rückstande bleibt. In einem neuen Patente (Nr. 41333) gibt er einige Verbesserungen hierzu an.

Riemann (Deutsch. Pat. Nr. 38070, Fischers Jahresber. 1887, S. 510) behauptet, daß bei dieser Behandlung nur ein Drittel des Zinks in Lösung gehe. Er kehrt deshalb zu der chlorierenden Röstung zurück, setzt aber noch Ferrisulfat hinzu, welches er durch Behandlung von gemahlenen Pyritabbränden mit heißer Schwefelsäure erhält. Man macht ein Gemisch aus Abbränden mit 8 bis 10 Proz. rohem Ferrisulfat und 15 bis 18 Proz. Kochsalz und röstet dies mehrere Stunden lang in einem Flammen- oder Muffelofen unter Luftzutritt bei einer 500° C. nicht übersteigenden Temperatur. Das Produkt kann man mit Wasser allein, ohne Zusatz einer Säure, auslaugen; der ausgewaschene Rückstand enthält nur 1 bis 1,5 Proz. Zink, 0,3 bis 0,6 Proz. Schwefel und 55 Proz. Eisen und ist daher ein brauchbares Eisenerz. Die Lauge enthält alles im Erz vorhandene Kupfer, Chlorzink und Natriumsulfat. Man kann nach seiner Angabe diese Salze nicht durch Eindampfen auf das spez. Gew. 1,53 trennen, wobei sich Doppelsalze von Zink und Natrium bilden, wohl aber durch Konzentration der auf 1,32 bis 1,36 eingedampften Lauge im luftverdünnten Raum. Durch dieses Verfahren soll die Verwertung der bis dahin so lästigen Abbrände von deutschem Schwefelkies wirklich erreicht werden.

Perino (Deutsch. Pat. Nr. 46748) macht ein inniges Gemenge von Abbränden mit Ferrinitrat und setzt dies mäßiger Wärme aus; bei etwa 50° entweichen salpetrige Dämpfe und Zinksulfat wird gebildet, während das Schwefeleisen weniger leicht angegriffen wird. Der Prozeß wird bei 150 bis 200° zu Ende geführt. (Er wird sich schwerlich bezahlt machen, auch wenn man die Salpetersäure möglichst regeneriert.)

Gewinnung von Thallium und Selen.

In dem Flugstaube und Kammerschlamme vieler Pyritsorten sind von seltenen Elementen bekanntlich Selen und Thallium enthalten. Das erstere hat bis jetzt keine industrielle Anwendung gefunden, obwohl für photometrische Zwecke die merkwürdige Eigenschaft des kristallinischen Selens, mit der Intensität des Lichtes seine elekrische Leitungsfähigkeit zu verändern, benutzt worden ist.

Das Thallium dagegen wird wenigstens hin und wieder schon in etwas größerem Maßstabe dargestellt und dürfte z. B. als Material für optisches Glas eine gewisse Verwendung finden, wo es die Alkalien ersetzt und infolge seines außerordentlich hohen Atomgewichtes (204) zusammen mit Mennige und Quarzsand das spezifisch schwerste und daher am meisten lichtbrechende Glas gibt, welches man bis jetzt hat darstellen können (Lamy).

Die Darstellung des Thalliums geschieht nach Schaffner (Wagners Jahresber. f. 1871, S. 1) aus dem Flugstaube von Meggener Kies, welcher sich in einer großen gemauerten Kammer absetzte, ohne der Einwirkung salpetriger Dämpfe ausgesetzt zu sein, da die Salpetersäure erst in den Kammern zugesetzt wurde. Er ist durch Eisenoxyd rot gefärbt, enthält viel arsenige Säure, Ferrisulfat, etwas Zinkoxyd, Bleioxyd, Spuren von Antimon und Silber, Thalliumsulfat u. s. w. [Carstanjen (Wagners Jahresber. f. 1868, S. 10) fand darin 3,5 Proz. Thallium.] An den Wänden der Kammer saßen Kristalle der von Reich entdeckten Verbindung von arseniger Säure mit Schwefeltrioxyd. Der Flugstaub wird mit Dampf ausgekocht, am besten mit Zusatz von etwas Schwefelsäure, da ein Teil des Thalliums als basisches Sulfat zugegen zu sein scheint und der Auflösung entgehen würde. Nach dem Absitzen wird das Klare abgehebert und durch Baumwollenzeug filtriert, der Rückstand noch einmal ausgekocht. Aus den Flüssigkeiten wird nun durch Salzsäure das Thallium als Chlorür ausgefällt. Der noch sehr unreine, rötlich gefärbte Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Eintragen in heiße konzentrierte Schwefelsäure in Sulfat verwandelt; man erhitzt so lange, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Das Sulfat wird in Wasser gelöst, filtriert und abermals mit Salzsäure gefällt, wobei das Thalliumchlorür jetzt ziemlich rein ausfällt. Wenn es noch nicht rein genug, namentlich stark arsenhaltig ist, so muß man die Operation noch einmal wiederholen. Um alles Arsen zu entfernen, leitet man in die Lösung des Thalliumsulfats Schwefelwasserstoff ein, welcher das Arsen mit geringen Mengen von Thallium fällt; aus der von dem Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit wird das Thallium mit Salzsäure als ganz reines Thalliumchlorür gefällt und wie oben in Sulfat verwandelt. Letzteres wird nun zu metallischem Thallium reduziert, indem seine Lösung in einer Porzellan- oder Tonschale mit metallischem Zink einige Stunden digeriert wird. Der erhaltene Metallschwamm wird mit ausgekochtem Wasser gewaschen, zwischen Filtrierpapier gepreßt und im Eisen- oder Porzellantiegel eingeschmolzen, wobei zur Verhütung von Oxydation Wasserstoff oder Leuchtgas eingeleitet wird; man darf nicht zu stark erhitzen, um Verflüchtigung zu vermeiden. Das dem Quecksilber ähnliche geschmolzene Metall wird in Papierformen zu Stängelchen gegossen. Aufbewahrt wird es in luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, wobei man das Glas schließt, während das Wasser noch kocht; aber dieses reagiert doch nach kurzer Zeit etwas alkalisch. (Am besten hält es sich in einer Lösung von Zinksulfat, nach Privatmitteilung von Herrn Schaffner.) Auch in Form von sehr schönen Kristallen kann man das Thallium nach Wöhlers Verfahren erhalten; man hängt in die Thalliumlösung ein Becherglas mit abgesprengtem Boden, welches unten mit Blase zugebunden ist. Es wird bis zum Niveau der äußeren Lösung mit Wasser gefüllt, in dieses eine Zinkplatte gehängt, und die letztere mit einem Platindrahte verbunden, welcher in die Thalliumlösung taucht und unterhalb der Blase spiralförmig zusammengebogen ist.

Krause (Dingl. polyt. Journ. **217**, 323; Wagners Jahresber. f. 1875, S. 5) bemerkt, daß die Umsetzung des Thalliumchlorürs mit konzentrierter

Schwefelsäure bei größeren Mengen eine sehr unangenehme Arbeit sei. Er hat aber gefunden, daß man durch eine schwache Lösung von kristallisiertem Natriumsulfat (von 3 bis 5° B.) die Umwandlung schnell und vollständig bewirken kann. Er laugt den Flugstaub in einem Fasse mit Wasser und Dampf aus, hebert die geklärte starke Lauge in ein zweites Faß ab und versetzt die Lösung von Thalliumsulfat darin mit Salzsäure; das Thalliumchlorür setzt sich sehr schnell ab, wenn man die Flüssigkeit stark bewegt, z. B. durch einen Luftstrom. Man zieht nach kurzer Ruhe die klare Flüssigkeit ab, füllt das Faß mit reinem Wasser auf, wärmt mit Dampf an und setzt so viel kristallisiertes Natriumsulfat zu, daß die Lauge obige Stärke von 5° B. zeigt. Nach starkem Umrühren und vollständiger Umsetzung hebert man die Lauge in ein wieder tiefer aufgestelltes Faß ab, säuert sie mit Schwefelsäure schwach an, und fällt das Thallium mit Zink aus; der Schwamm wird, wie oben von Schaffner beschrieben, mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, stark gepreßt und geschmolzen. Das Verfahren erlaubt ohne direktes Feuer und in kontinuierlicher Weise zu arbeiten.

Sehr ausführliche Mitteilungen über Thallium hat Nietzki gemacht (Wagners Jahresber. f. 1876, S. 4). Er fand in dem Flugstaube der Fabrik von Curtius in Duisburg, welche mit Meggener Kies arbeitete, 0,1 bis 0,2 Proz. Thallium, ausnahmsweise bis 1 Proz. Die Fällung des Thalliums als TlCl ist unvollständig; obwohl das in 500 Tln. kalten Wassers lösliche TlCl in einem großen Salzsäureüberschusse, wie man ihn bei seiner Fällung anwendet, viel weniger löslich ist, so bleiben doch auch dann noch 10 Proz. alles Thalliums in der Mutterlauge. Durch Jodkalium kann man dagegen das Thallium viel vollständiger als TlJ abscheiden, und zwar schon aus verdünnteren Flugstaublösungen. Man fällt deshalb sowohl die Mutterlaugen von der TlCl-Fällung als die verdünnteren Flugstaubauszüge nachträglich noch mit KJ. Durch Kochen der TlJ-Niederschläge mit Schwefelnatrium wird das Jod als NaJ wiedergewonnen, das entstehende unlösliche Tl_2S mit dem TlCl weiter auf Tl_2SO_4 verarbeitet, und dann das Thallium selbst aus dessen Lösung durch Elektrolyse gewonnen, um das Produkt nicht durch die Beimengungen des Zinks zu verunreinigen. Man kann dann auch gleich rohes Thalliumsulfat anwenden, während sonst die direkte Fällung mit Zink sehr lästig ist, wegen Entwickelung von Arsenwasserstoff und Reduktion von Eisenoxydsalzen, wobei der entstehende Eisenvitriol als Kruste das Zink bald überzieht und untätig macht. Selbst zur volumetrischen Bestimmung von Thallium wendet Nietzki das Jodkalium an; doch dürfen die Lösungen nicht zu verdünnt sein. Die Methode von Stolba (Wagners Jahresber. f. 1874, S. 1), aus konzentrierten Flugstaubauszügen einen Thallium-, Tonerde- oder Eisenalaun auskristallisieren zu lassen, eigne sich nur für ungewöhnlich thalliumreiche Substanzen.

Wöhler (Ann. Chem. Pharm. **164**, 74; Wagners Jahresber. f. 1873, S. 5) sagt, daß man die Thalliumgewinnung sehr vereinfachen könne, wenn man aus dem Chlorür das Metall unmittelbar durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Kohle reduziert. Auf 20 Tle. Chlorür nimmt man 8 Tle.

trockene Soda und 1 Tl. Kienruß, welche man nach dem Mischen in einem Tontiegel bei mäßiger Rotglut zusammenschmilzt. Ein kleiner Verlust findet dabei durch Verdampfen von etwas Chlorür statt, kann aber vielleicht vermieden werden, wenn man das Gemisch mit Wasser anrührt, trocknet und dann schmilzt.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius in dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckt, welche Fahluner Schwefel (beim Rösten von Erzen erhalten) verwendete. Auch im vulkanischen Schwefel kommt es vor, z. B. nach Phipson 0,264 Proz. in den Solfataren Neapels (Chem. News V. 337); am meisten noch in den kiesigen Erzen, namentlich am Harz, so daß der Flugstaub und Kammerschlamm der Fabriken zu Mansfeld und Oker die beste Quelle dafür ist. Das Selen kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor, worüber auf die chemischen Lehrbücher verwiesen werden muß. Sein Volumgewicht wird angegeben von 4,26 bis 4,8, Schmelzpunkt 400°, Siedepunkt etwa 700°. Es kommt überall in den Rohmaterialien nur in sehr geringen Mengen vor, ist aber durch seine charakteristischen Reaktionen leicht zu entdecken, und konzentriert sich ungemein in dem Schlamme und Flugstaube. In dem Schlamme einiger Harzer Fabriken soll bis 10 Proz. Selen enthalten sein, in dem Flugstaube der Eislebener Fabrik 9 Proz.; man gewinnt davon jährlich einige Zentner (Böttger und Kemper, Wagners Jahresber. f. 1860, S. 169). Über französische selenhaltige Schwefelsäure berichten Kuhlmann, Personne und Scheurer-Kestner (ebend. 1872, S. 246); vergl. auch Lunge (Chem. Ind. 1883, S. 128) und Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 158) und oben S. 686 f.

In dem Schlamme kommt das Selen in freiem Zustande vor, weil die beim Rösten entstehende selenige Säure durch die schweflige Säure reduziert wird.

Otto (Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. **1**, 633) digeriert den durch Auslaugen mit Wasser vorläufig gereinigten Schlamm mit Salpetersäure und Salzsäure zur Oxydation des Selens und dampft dann mit Schwefelsäure bis zur Verjagung der ersteren Säuren ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und fällt aus der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfit erst einen weißen Niederschlag von Quecksilberchloroselenit, dann aus dem Filtrate durch mehr Ammoniumsulfit und Schwefelsäure das Selen selbst. Auch aus dem quecksilberhaltigen Niederschlage kann man noch das Selen gewinnen durch Oxydation mit Salpetersäure, Verdampfen, Neutralisieren mit Soda, Schmelzen mit Salpeter, Kochen mit Salzsäure, um SeO_3 zu SeO_2 zu reduzieren, und Fällen des Selens aus der Lösung durch SO_2.

Nach Liebe (Wagners Jahresber. f. 1860, S. 178) zieht man die oxydierte und mit Schwefelsäure eingedampfte Masse mit Wasser aus, neutralisiert mit Soda in geringem Überschusse, dampft zur Trocknis ein, vermischt den Rückstand mit dem gleichen Gewichte Salmiak, röstet die Masse in einer Porzellanschale, wobei der Salmiak die SeO_2 reduziert, und laugt mit Wasser aus, wobei reines Selen zurückbleibt.

Böttger zieht das Selen aus dem mit Wasser ausgewaschenen Kammer-

schlamme mit einer konzentrierten Lösung von neutralem Natriumsulfit aus und filtriert in verdünnte Salzsäure, welche das Selen sofort niederschlägt (Dingl. polyt. Journ. **176**, 405; Wagners Jahresber. f. 1865, S. 223).

Bei Otto (a. a. O.) finden sich noch verschiedene andere Darstellungsarten des Selens; eine neuere Beschreibung gibt Nilson (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1719; Wagners Jahresber. f. 1875, S. 294) über die Verarbeitung des Fahluner Kammerschlammes auf Selen. Man kann diesen nicht gut nach der von Otto angegebenen Methode verarbeiten, sondern wendet besser Cyankalium an, wobei man für 2 Tle. angewendeten Cyankaliums 1 Tl. Selen erhält. Man braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium bei 80 bis 100° zu digerieren, bis eben seine rote Farbe in reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, zu filtrieren und Salzsäure der Lösung zuzusetzen; das Selen fällt sofort in kirschroten Flocken aus, indem die frei gemachte Selencyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Selen und Blausäure zerlegt; der zugleich gelöste Schwefel aber bleibt als Rhodanwasserstoff in Lösung. Das so erhaltene Selen enthält nur ein wenig Kupfer, Eisen und vielleicht Spuren von Quecksilber; rein erhält man es durch Lösen in Salpetersäure, Verdampfen im Wasserbad zur Trockene, Sublimieren des erhaltenen Anhydrids im trockenen Luftstrome und Behandlung seiner Lösung mit schwefliger Säure und Salzsäure.

Kienlen (Bull. Soc. Chim. [2] **34**, 440) zeigte, daß das Selen, welches durch die Schwefligsäure im Gloverturme reduziert wird, sich in der Schwefelsäure auflöst, der es bisweilen eine blutrote Farbe mitteilt. Wenn man die Säure mit der dreifachen Wassermenge verdünnt, so wird das Selen niedergeschlagen. Gloversäure enthält bis 17,3 mg, Kammersäure 23,3 mg Selen auf das Kilogramm. Wenn man solche Schwefelsäure zur Salzsäurefabrikation benutzt, so verflüchtigt sich das Selen mit der Salzsäure und setzt sich in den ersten Vorlagen als ein rötlicher Schlamm ab, welcher 41 bis 45 Proz. Se enthält, während die Salzsäure bis zu 21,4 mg Se im Kilogramm enthält. Man kann das Selen aus dem Schlamm durch Chlor ausziehen, welches es zu seleniger und Selensäure oxydiert. Wenn die rote Farbe zerstört ist, wird die Masse filtriert, das Filtrat mit Salzsäure gekocht und das Selen durch Natriumsulfit niedergeschlagen.

Bornträger (Dingl. polyt. Journ. **247**, 505) fand in dem roten Schlamme aus Gloverturmsäure (aus Rio Tinto-Kies dargestellt) nach dem Waschen und Trocknen 12,60 Proz. Se (zusammen mit 76,30 Proz. $PbSO_4$ u. s. w.). Er erhält daraus das Selen durch Erhitzen in Tonretorten bis zu starker Rotglut unter Luftabschluß, in Form eines schwarzen, metallischen Sublimats, welches von arseniger und seleniger Säure durch Waschen mit starker Ätznatronlauge befreit wird.

Divers und Shimosé (Chem. News No. 1256) fanden in Schwefelsäure aus japanesischem Schwefel 0,37 g Tellur und 0,15 g Selen im Liter, und in dem Absatz aus derselben Säure 10,5 Proz. Selen und 1,2 Proz. Tellur. Shimosé (Chem. News No. 1260) beschreibt auch das von ihm

zur Ausscheidung des Selens und Tellurs angewendete Verfahren, nämlich Neutralisation des Absatzes mit Soda, Entfernung des Selens durch Digestion mit starker Cyankaliumlösung bei mäßiger Wärme (zuerst in der Kälte), Verdünnung der Mischung mit Wasser und Erhitzen bis beinahe zum Kochen. Die Lösung, welche das Selen enthält, wird mit Salzsäure behandelt, um das Selen abzuscheiden; auf der anderen Seite gibt der Absatz, welcher nach dem Abgießen der Cyankaliumlösung zurückgeblieben ist, das Tellur ab, wenn man ihn mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure behandelt und durch die so erhaltene Lösung Schwefelwasserstoff streichen läßt.

Von der Mansfeldschen Kupferschieferbauenden Gewerkschaft (Wagners Jahresber. f. 1876, S. 297) wurden 1875 an Selen produziert:

Selen	2,358 kg	à 151,26 Mk.	=	359,70 Mk.
Selenhaltiger Flugstaub	4,5 „	à 27,11 „	=	122 „

Die Gewinnung von Kupfer aus den Pyritabbränden.

Man kann diese Fabrikation eigentlich nicht als Nebenarbeit bei der Schwefelsäurefabrikation betrachten, sondern mit ebenso großem, wenn nicht größerem Rechte, die letztere als Nebenzweig der Kupfergewinnung ansehen, insofern als in den kupferhaltigen Erzen der Wert des Kupfers denjenigen des in ihnen enthaltenen Schwefels meist überwiegt; freilich tritt, was die Endprodukte betrifft, der Wert des Kupfers gegen den der Schwefelsäure meist bedeutend in den Hintergrund. Selbst in den großen englischen Fabriken wird jetzt nur noch in wenigen Fällen die Extraktion des Kupfers aus den Abbränden in demselben Werke wie die Fabrikation der chemischen Produkte vorgenommen; die erstere ist in einigen großen Hütten konzentriert, welche an den Mittelpunkten der chemischen Industrie errichtet worden sind, und denen die Pyritabbrände von einer ganzen Reihe von Fabriken geliefert werden. Eine der größten Pyrit-Bergwerksgesellschaften, die Tharsis Sulphur and Copper Extracting Company, liefert ihr Erz überhaupt an die Konsumenten nur unter der Bedingung, daß die Abbrände wieder an die Kupferhütten derselben Gesellschaft zurückgehen. Ein ähnliches Werk ist z. B. von einer Anzahl rheinischer Fabriken zu Duisburg gegründet worden, ebenfalls basierend auf der Extraktion spanischer kupferhaltiger Kiesabbrände.

Obwohl nun also die Gewinnung des Kupfers aus dem eigentlichen Rahmen der Schwefelsäure- und Sodafabrikation heraustritt, so ist sie doch in ganz England mit derselben auf das innigste verknüpft und besteht auch in Deutschland ein ähnliches Verhältnis zum großen Teile. Ein Beschreibung dieses Gegenstandes scheint also hier am Platze zu sein.

Der Kupfergehalt der hier in Betracht kommenden Erze (über welche man oben S. 43 ff. vergleiche) ist meist so gering (selten über 4 Proz.), daß eine Verhüttung derselben auf gewöhnlichem Wege meist gar nicht lohnend erscheint. Diese wird erst dadurch ermöglicht, daß zunächst die erste nötige Hüttenoperation, das Rösten, nicht in der Art vorgenommen wird, daß die

Röstgase in die Luft gehen, sondern in der Art, daß dieselben in einem Kammersysteme auf Schwefelsäure verarbeitet werden; daß also auch der in den Erzen enthaltene Schwefel die Unkosten bezahlen hilft. Damit ist es jedoch nicht abgetan. Auch die Röstrückstände (Abbrände) sind noch zu arm an Kupfer, um auf gewöhnlichem Wege verhüttet zu werden; allenfalls geht es noch an, sie auf einen Stein zu schmelzen, durch Zusatz von etwas ungeröstetem Pyrit, Quarzsand und Rohschlacke, und diesen den Kupferhütten zur weiteren Verarbeitung zu übergeben; aber es kommt dabei nur ein Teil des Kupfers zu gute, und die Kosten werden nicht viel mehr als gedeckt. Sobald die Mengen des auf diese Weise in den Handel kommenden armen Erzes größer wurden, konnte an eine Verwendung auf diesem Wege nicht mehr gedacht werden. Andere Übelstände beim Steinschmelzen, wie sie sich zu Oker ergeben haben, sind weiter unten angeführt.

Es tritt daher neuerdings (seit 1865) in diesem Falle immer die Extraktion des Kupfers auf nassem Wege (hydrometallurgische Kupfergewinnung) ein. Diese ist schon seit unvordenklicher Zeit aus den durch Verwitterung der Erze entstandenen Grubenwässern durch Niederschlagung mit metallischem Eisen geschehen, als Zementkupfer, aber die Methoden, um das Kupfer absichtlich in solche Verbindungen zu versetzen, daß es zur Auflösung und nachheriger Niederschlagung befähigt wird, gehören sämtlich erst der neueren Zeit an. Genaue Beschreibungen der früheren Methoden findet man in Percys Metallurgie, bearbeitet von Knapp, **1**, 445 (1863); neuere Methoden in Stölzels Metallurgie **1**, 714 und in Hofmanns amtlichem Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, **1**, 885 (der betreffende Artikel ist von Bruno Kerl); auch auf die meisten Jahrgänge von Wagners und Fischers Jahresbericht muß in dieser Beziehung verwiesen werden.

Da ein spezielles Eingehen auf alle je vorgeschlagenen oder wirklich ausgeführten nassen Kupferextraktionsmethoden dem Zwecke dieses Werkes fern liegt, so sei in Bezug auf dieselben auf die oben genannten Quellen verwiesen, und hier nur diejenige Methode beschrieben, welche seit einer Reihe von Jahren ausschließlich zur Verhüttung der Kiesabbrände von Schwefelsäurefabriken dient, nämlich die chlorierende Röstung und nachherige Fällung durch Eisen. Wie es scheint, findet der so interessante, von Schaffner herrührende, aber gewöhnlich nach Sterry Hunt und Douglas benannte Auslaugungsprozeß mit Eisenchlorür in den Schwefelsäurefabriken und den direkt von ihnen ressortierenden nassen Kupferhütten noch keine Anwendung, und muß deshalb auch in dieser Beziehung auf die Literatur verwiesen werden.

Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen her von Hunt (engl. Pat. vom 21. Jan. 1840), namentlich aber von Longmaid (Patente vom 20. Okt. 1842 und 1. Jan. 1844). Der Letztere beschrieb schon ganz genau die Grundzüge des Verfahrens, so wie es heute ausgeübt wird, freilich mit der Absicht, das Glaubersalz und Chlor zu Hauptprodukten zu machen, und arbeitete es auch praktisch im großen aus, so daß man ohne Frage ihn als den Begründer der nassen Kupferextraktion ansehen muß. Nachdem kleine Abänderungen des Verfahrens noch patentiert worden waren (z. B. von Gossage,

17. Juli 1850), tritt das Verfahren mit großem Eklat als „neues" im Jahre 1856 auf, wo Bechi in Florenz und Haupt aus Freiberg es zum Zugutemachen der Erze zu Capanne-Vecchie anwendeten (Wagners Jahresber. f. 1858, S. 68). Recht bezeichnend ist es, daß noch 16 Jahre nach Longmaid ein so ausgezeichneter Metallurg wie Gruner das Verfahren so schief beurteilen konnte, daß er meinte, der Erfolg des von ihm für neu gehaltenen Bechischen Prozesses sei weniger dem Einflusse des Kochsalzes als dem feineren Zermahlen zuzuschreiben.

Das Verfahren von Bechi und Haupt wurde auf den Namen von Hähner am 7. März 1856 in England patentiert und zeichnet sich vor dem Longmaidschen nur durch viel größere Kompliziertheit aus, indem man dreimal statt einmal röstet, ist daher auch längst verlassen worden. Schaffner (siehe bei Percy-Knapp, S. 452; Kerls Metall. Hüttenkunde, 2. Aufl., 2, 591; Wagners Jahresber. 1862, S. 119; 1871, S. 139) erweiterte 1862 die Kenntnisse über das Verfahren; hauptsächlich aber geschah dies durch die in England im großen durchgeführten Versuche von Phillips, Henderson, Tennant u. a.

Die erste Anwendung des Eisenschwammes rührt von Gossage her (Dingl. polyt. Journ. **154**, 395); später wird sie wieder von Aas (Wagners Jahresber. f. 1862, S. 133), und ein Jahr später noch einmal von G. Bischof patentiert (Wagners Jahresber. f. 1863, S. 153).

Das jetzt in England allgemein übliche Verfahren ist namentlich in folgenden Publikationen beschrieben worden: Clapham (Chem. News **23**, 26; Wagners Jahresber. f. 1871, S. 134); Wedding und Ulrich (Zeitschr. f. d. Berg- und Hüttenw. **19**, 298; Wagners Jahresber. f. 1872, S. 152); Lunge (Dingl. polyt. Journ. **204**, 288; **214**, 466; **215**, 54 und 229; **219**, 323; Wagners Jahresber. f. 1872, S. 170; 1875, S. 188 und 307; 1876, S. 175); Gibb (Chem. News **31**, 165 und verschiedene privatim gedruckte Vorträge in der Tyne Chemical Society). Ein zusammenfassender Bericht darüber ist von Bode gegeben worden (Dingl. polyt. Journ. **231**, 254, 357, 428). Von Interesse sind auch die von Jurisch (Chem. Ind. 1894, p. 378) veröffentlichten Notizen von C. A. Mebus, insbesondere für die Gewinnung des Silbers. Das zu Natrona bei Pittsburg im Betrieb stehende Verfahren und die Apparate dafür beschreibt Clemmer in „Mineral Industry" **8**, 197 und **9**, 283.

Die folgende Beschreibung ist teils auf obige Aufsätze, teils auf weitere Wahrnehmungen des Verfassers gegründet. Ferner ist die Publikation von Bräuning über die Unterharzer Hüttenprozesse (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staat 1877, S. 156) ausführlich benutzt worden. Neuere Veröffentlichungen, wie z. B. diejenige von Egleston (Fischers Jahresber. 1886, S. 170) haben nichts Wesentliches hinzugefügt.

Die drei wichtigsten Erzsorten, welche in den englischen Fabriken zur Anwendung kommen, enthalten sämtlich 47 bis 49 Proz. Schwefel und haben folgenden Gehalt an Kupfer und Silber:

	Kupfer (Proz.)	Silber (Unzen per Ton)
Rio Tinto	3,80	1,20
Tharsis	3,50	0,75
San Domingos (Portugal) . . .	3,70	0,75

(Es sei hier ein für allemal bemerkt, daß bei den edlen Metallen die „Unze“ nicht das gewöhnliche Handelsgewicht = $^1/_{16}$ Pfund = $437^1/_2$ grains = 28,350 g bedeutet, sondern die „ounce Troy“ von 480 grains = 31,104 g, von welchen 32 666 auf die englische Ton gehen.)

Die „ordinären Kupfererze“ zu Oker im Unterharz bestehen im allgemeinen aus 60 Proz. Schwefelkies, 23 Proz. Kupferkies, 6 Proz. Blende, 2 Proz. Bleiglanz, 9 Proz. Gangart (ausführliche Analyse S. 68).

Der Schwefelgehalt in den Abbränden, so wie sie von den Schwefelsäurefabriken geliefert werden, wechselt außerordentlich; so gut wie nie unter 2 Proz. sinkend, steigt er andererseits selbst über 10 Proz. Letzteres ist freilich sehr schlechte Arbeit; aber 4 bis 5 Proz. Schwefel wird schon für gute Arbeit gehalten, und so viel ist auch in der Tat für den Kupferextraktionsprozeß nötig; selbst bis zu dem $1^1/_2$ fachen des Kupfergehaltes darf der Schwefelgehalt steigen, aber nicht höher. Zu Oker liefert man die Abbrände mit 5 bis 8 Proz. Schwefel und 6 bis 9 Proz. Kupfer für die nasse Extraktion ab. Wenn der Pyrit von den Schwefelsäurefabriken zu gut gebrannt ankommt, so setzen die Kupferhütten noch etwas frischen (ungebrannten) Pyrit zu, um genügend Schwefel für das erste Stadium ihres Prozesses zu haben.

Die Zusammensetzung der Kiesabbrände, wie sie den Kupferhütten zugehen, wird durch folgende Analysen von Gibbs gezeigt:

	Rio Tinto	Tharsis	San Domingos	Ytteroen
Kupfer (berechnet als Cu_2S u. Fe_2S_3)	1,65	1,50	1,55	1,01
Eisen (berechnet als Cu_2S u. Fe_2S_3)	3,64	3,23	3,76	3,33
Schwefel (berechnet als Cu_2S u. Fe_2S_3)	3,53	3,15	3,62	3,10
Kupferoxyd	2,75	2,56	2,70	0,39
Zinkoxyd	2,02	0,55	0,47	6,46
Bleioxyd	0,47	0,70	0,84	0,06
Silber	0,0037	0,0023	0,0023	—
Kobaltoxyd	0,007	0,032	0,033	—
Wismutoxyd	0,013	0,010	0,013	—
Kalk	0,20	0,25	0,28	2,30
Eisenoxyd	77,40	77,00	78,15	68,06
Schwefelsäure SO_3 . .	6,10	5,25	5,80	6,56
Arsensäure As_2O_5 . . .	0,24	0,17	0,25	0,05
Unlösliches	1,45	5,85	1,85	8,74
	99,47	100,25	99,32	100,06

Phillips gibt für die Abbrände von San Domingos-Erz folgende Zusammensetzung:

Schwefel	3,66
Arsen	0,25
Eisen	58,25
(= 83,0 Eisenoxyd)	
Kupfer	4,14
Zink	0,37
Kobalt	Spur
Blei	1,24
Kalk	0,25
Unlösliches	1,06
Feuchtigkeit	3,85
Sauerstoff und Verlust	26,93

Wedding und Ulrich fanden in Proben von Widnes (a) und Hebburn (b):

	Schwefel		Kupfer	
	a	b	a	b
Überhaupt	4,12	3,75	4,08	5,75
Davon mit Wasser zu extrahieren	43	37	46	26,1
„ „ Salzsäure zu „	55	59	22,2	13,3
Im Rückstande	2	4	31,8	60,6
	100	100	100	100

Nach Hjelt enthalten die Abbrände von spanischem Pyrit 0,19 Proz. Arsen.

Die Abbrände zu Oker zeigten im Durchschnitt einer monatlichen Betriebsperiode:

Kupfer (hauptsächlich als CuO vorhanden)	7,83 Proz.
Eisen (vorherrschend als Fe_2O_3)	40,53 „
Blei (als PbO)	2,09 „
Silber	0,008 „
Zink (als Zinkoxyd)	1,95 „
Mangan (als Mn_3O_4)	0,40 „
Schwefel	3,80 „
Schwefelsäure (entsprechend 3,8 S)	9,51 „
Tonerde	4,43 „
Sonstige Gangart	11,65 „

Der Schwefel ist jedenfalls größtenteils an Eisen gebunden, nämlich als ungeröstete Erzpartieen, wie man sie beim Zerschlagen bisweilen als Kerne wahrnehmen konnte. Die Schwefelsäure ist teils an Kalk, teils an Metalloxyde gebunden, und zwar, wie man aus den bekannten Vorgängen bei den Röstprozessen schließen darf, in erster Linie an CuO und ZnO, in zweiter Linie an FeO oder Fe_2O_3. Hieraus ergibt sich folgendes als die wahrscheinlichste Zusammensetzung obiger Abbrände:

Kupferoxyd	9,80	Proz.
Eisenoxyd (entsprechend 37,2 Proz. Eisen) . .	53,14	„
Schwefelkies (entsprechend 3,8 Proz. Schwefel) .	7,13	„
Bleioxyd	2,25	„
Silber	0,008	„
Zinkoxyd	2,43	„
Manganoxyd	0,57	„
Schwefelsäure	9,51	„
Tonerde	4,43	„
Sonstige Gangart	11,65	„
	100,918	Proz.

Diese Abbrände wurden früher in 2 m hohen Schachtöfen (Krummöfen) zu gute gemacht, wobei man schon beim ersten Schmelzen auf einen reichen (55 proz.) Kupferstein und etwas Schwarzkupfer hinarbeitete. Bei dem bedeutenden Eisenoxydgehalt der Abbrände konnte man höhere Öfen wegen ihrer zu energisch reduzierenden Wirkung nicht anwenden. Die Schattenseiten der Krummofenarbeit waren nun: kurze Dauer der Schmelzkampagnen — 48 bis 72 Stunden —, hoher Verbrand und relativ bedeutende Metallverluste durch Flugstaubbildung und Verschlackung des Kupfers. Man ist deshalb neuerdings zu dem englischen nassen Extraktionsverfahren übergegangen.

Die Abbrände werden zunächst fein gemahlen, entweder durch Walzwerke oder Kollermühlen, und dabei gleich mit der erforderlichen Quantität Chlornatrium (gewöhnlich in seiner billigsten Form, als Steinsalz) gemischt. In den mit Handarbeit betriebenen Öfen variiert dessen Quantität von 10 bis 20 Proz.; im Durchschnitt beträgt sie 15 Proz. Dagegen bei Anwendung der unten zu beschreibenden Öfen mit Drehherd und mechanischer Bearbeitung braucht man nur $7^1/_2$ Proz. Salz vom Gewichte der Abbrände. Die gemahlene Mischung wird durch einen mit Drahtnetz bedeckten Cylinder gesiebt; auf jeden laufenden Zoll (25 mm) kommen acht Maschen. Das im Siebe Zurückbleibende kommt unter die Mühle zurück und muß ganz durchgemahlen werden, damit die Mischung immer eine bestimmte Zusammensetzung habe. Wenn eine ganze Partie feingemahlen ist, wird sie durch Elevatoren in „Hunde" gestürzt und auf Schienenbahnen über die Röstöfen geführt.

Zu Oker mischt man die Abbrände mit 15 Proz. (früher 20 Proz.) Staßfurter Kalisalz (Carnallit) und mahlt auf 2 mm Korngröße. Im Staßfurter Salz sind Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und Wasser beim Röstprozesse wirksam.

Nach Clemmer ist es am besten, ein Drittel der Abbrände nur grob zu mahlen, bis sie durch ein Sieb von 3 mm Maschengröße gehen, die anderen zwei Drittel ganz fein zu mahlen, beides miteinander und mit dem Salz zu mischen (etwa 1 Schaufel Salz auf 8 Abbrände) und dieses Gemisch nun in den Röstofen zu geben. Man vermeidet dadurch die Bildung einer schleimigen Masse in den Auslaugegefäßen, die für die Laugerei sehr hinderlich ist, sowie andererseits die unvollkommene Chlorierung bei zu grobem Korn.

Die chlorierende Röstung wird in Öfen sehr verschiedener Konstruktion vorgenommen. Man kann diese in folgende Klassen einteilen:

Fig. 487.

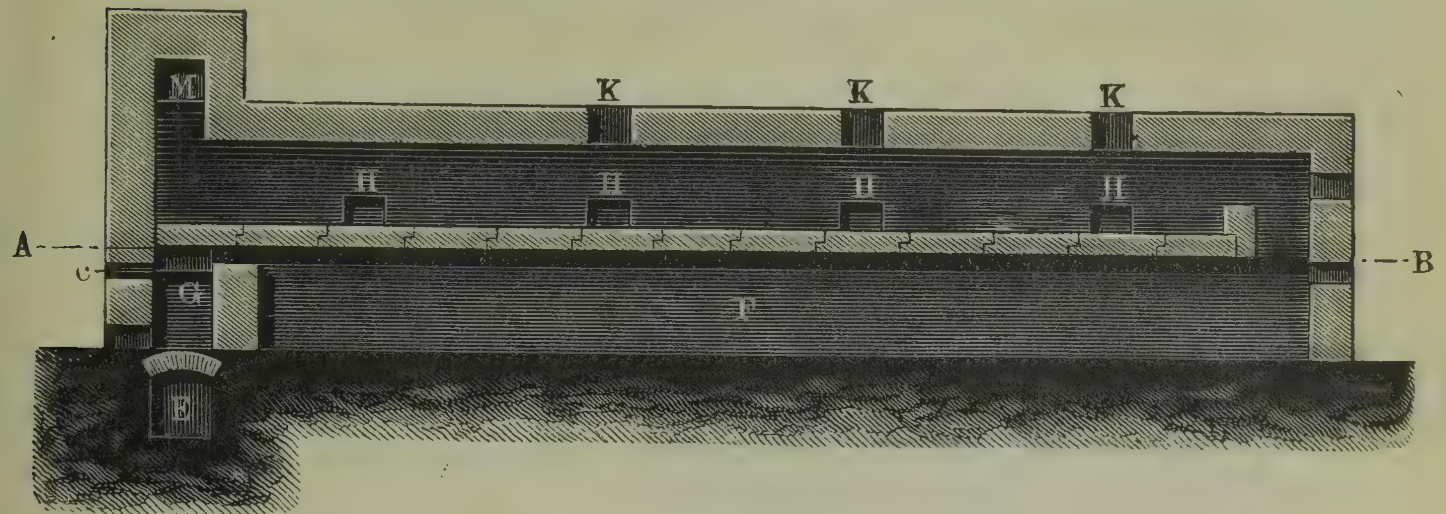


Fig. 488.

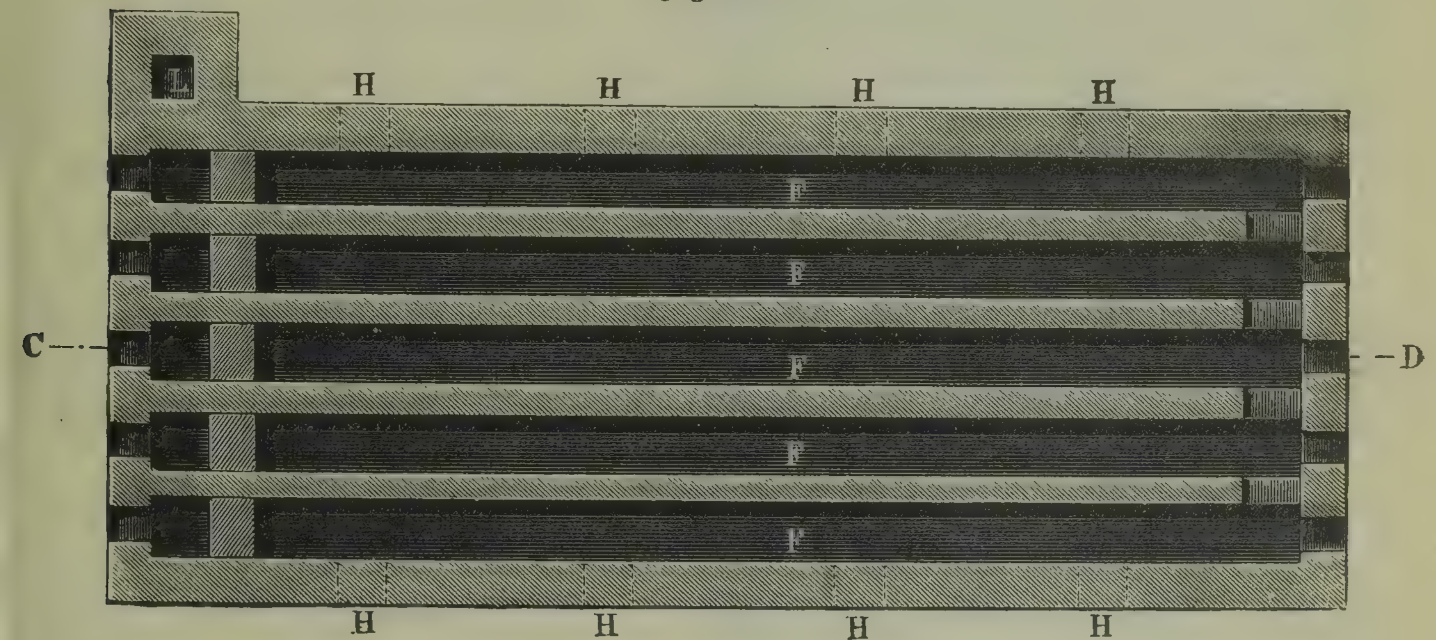
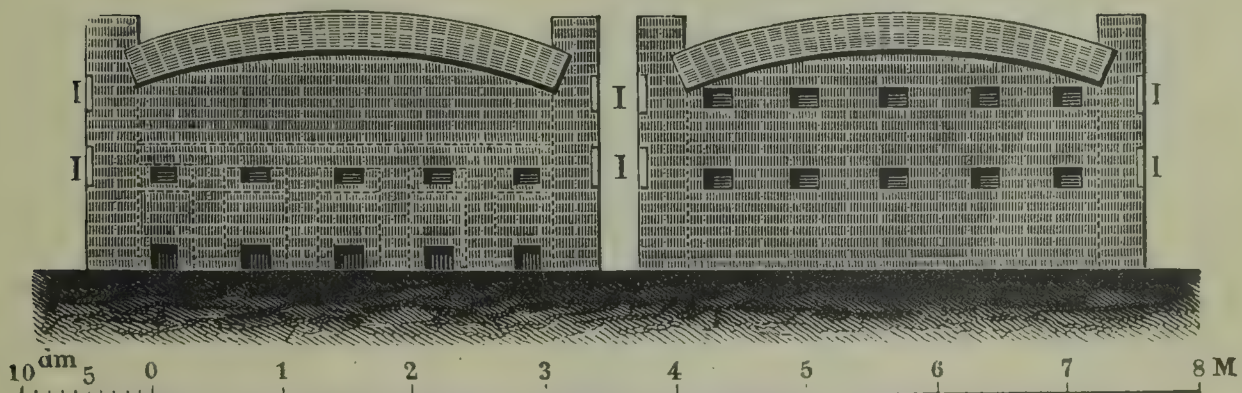


Fig. 489. Fig. 490.



1. Gewöhnliche Flammöfen, ähnlich z. B. den Sodaöfen, waren anfangs gebräuchlich, sind aber schon längst aufgegeben worden.

2. Flammöfen mit Gasfeuerung (angewendet namentlich in Lancashire, zu Widnes, Runcorn u. s. w.). Diese sind in den Figuren 487 bis 490 illustriert.

Drei Generatoren liefern das Gas für acht Röstöfen; das Gas strömt aus dem Hauptkanale in den quer über die Breite des Ofens hindurchlaufenden Kanal *E*, steigt von da durch fünf, einzeln mit Schiebern regulierbare Kanäle *G* aufwärts, geht durch die Züge *F* unter die Sohle des Ofens und von da direkt über das Röstgut hinweg, durch den Fuchs *M* nach dem Schornstein *L*. [Vorher sollte ein Kondensationsturm eingeschaltet werden!] Die Verbrennungsluft wird durch je zwei Reihen von Öffnungen mit Schiebern eingeführt, welche in den beiden Giebelwänden angebracht sind, in der Art, daß die eine Reihe mit den Zügen unter dem Ofen, die andere mit dem Raume über der Feuerbrücke kommuniziert. Man kann dadurch die Verbrennung so regulieren, daß noch unverbranntes Gas bis über die Feuerbrücke gelangt und erst dort entzündet wird. *HH* sind die Arbeitsöffnungen zur Bearbeitung und Entleerung des Ofens, *K* Beschickungsöffnungen im Ofengewölbe, verschlossen durch lose Eisenplatten und darüber gestreutes Erzpulver, *I* Verankerungsplatten. Jeder solcher Ofen faßt 2250 kg Erz. Diese Öfen werden auch zu Oker angewendet; die hier gebräuchlichen Öfen sind bei Bräuning (Taf. VII) gezeichnet und hier in den Figuren 491 bis 494 wiedergegeben. Sie verarbeiten in 24 Stunden je zwei Chargen à 2500 kg, also zusammen 5 Tons Abbrände. Es bedeutet hier *f* den Hauptkanal für das Gas, welches in die fünf unter der Ofensohle hinlaufenden Kanäle *g* eintritt; *h* sind die Schlitze zur Einführung der atmosphärischen Luft, *i* der Fuchs zur Abführung der gemischten Feuer- und Röstgase in den Kondensationsturm, *l* die vier Arbeitsöffnungen, *m* die Beschickungstrichter.

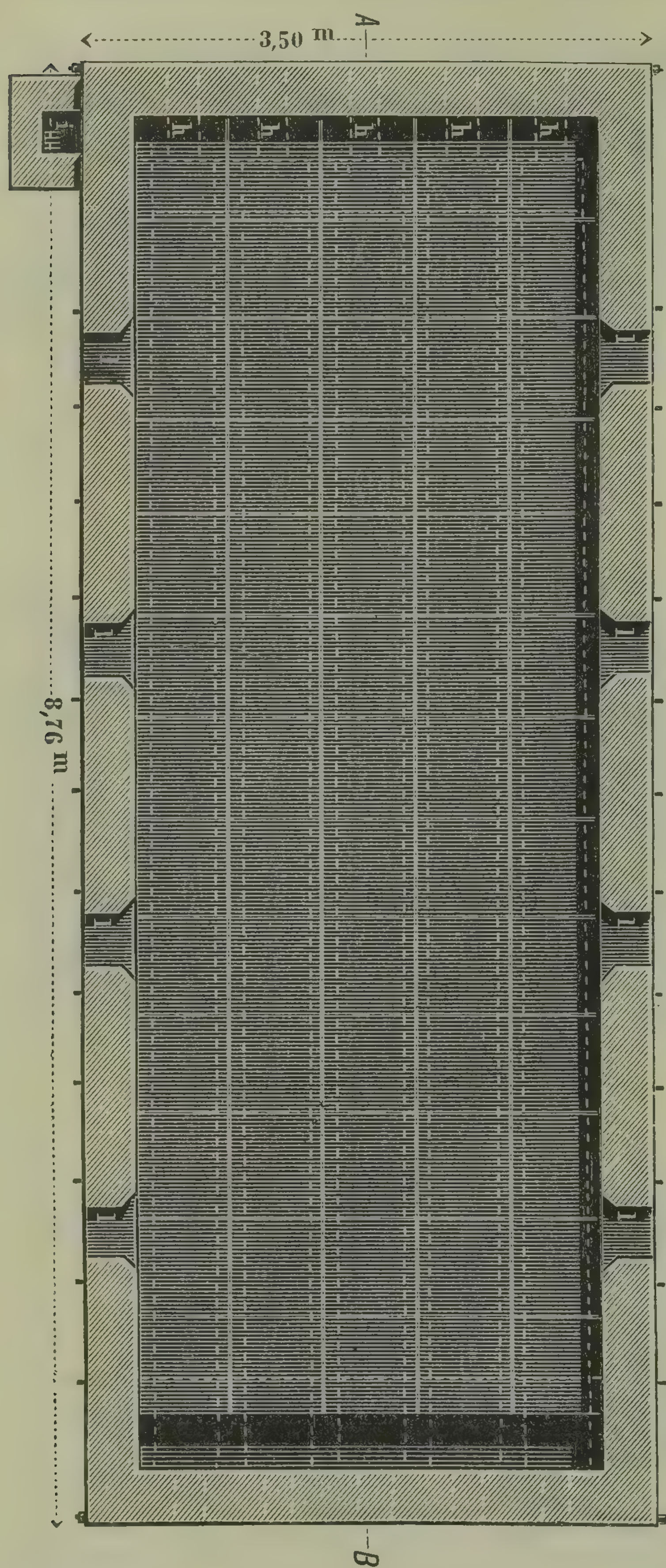


Fig. 491.

3. Muffelöfen (gebraucht in allen Fabriken der Tharsis Sulphur and Copper Company, sowie auch in Deutschland). Fig. 495 bis 497 (a. S. 1033). Hierbei kommt die Flamme mit dem Röstgute nicht direkt, sondern nur durch das Mauerwerk der Sohle und des Gewölbes hindurch in Berührung. Der Arbeitsraum selbst ist die Muffel *G* mit den einander gegenüberliegenden Arbeits- und Auszugstüren *M*. Ihr Boden wird gebildet durch die Tonfliesen, welche die Feuerzüge *V L* bedecken; ihre Decke durch ein dünnes Gewölbe. Das Erz liegt darin in dünnen Schichten und empfängt die zu seiner Röstung notwendige Luft nur durch die Arbeitstüren *M*, während bei den übrigen Ofentüren auch der überschüssige Sauerstoff in der Feuerluft mitwirkt. Die Flamme zieht von dem zweiteiligen Roste *H* zuerst durch *I* über das Muffelgewölbe weg, dann abwärts unter die Muffel in je drei zu beiden Seiten liegende Kanäle V_2 und V_2'. Die Gase von je drei Kanälen vereinigen sich in einem Zuge *L* und *L'* und gelangen, nachdem sie in entgegengesetzter Richtung zurückgegangen sind, durch *m* abwärts nach dem unter der Hüttensohle senkrecht zur Längserstreckung des Ofens gelegenen Kanale *n*, der in den Hauptschornstein einmündet. Bei *o* ist ein Regulierungsschieber; *p* ist die Austrittsöffnung für die Röstgase; diese steigen durch *r* abwärts nach dem horizontalen unterirdischen Kanale *q* und gelangen von da zu den Säurekondensationstürmen. Auf dem Ofen ist eine eiserne Schale *N* zum Vorwärmen des Erzgemisches angebracht; dieselbe kommuniziert mit der Muffel durch mehrere Röhren, von welchen die eine auf dem Durchschnitte Fig. 497

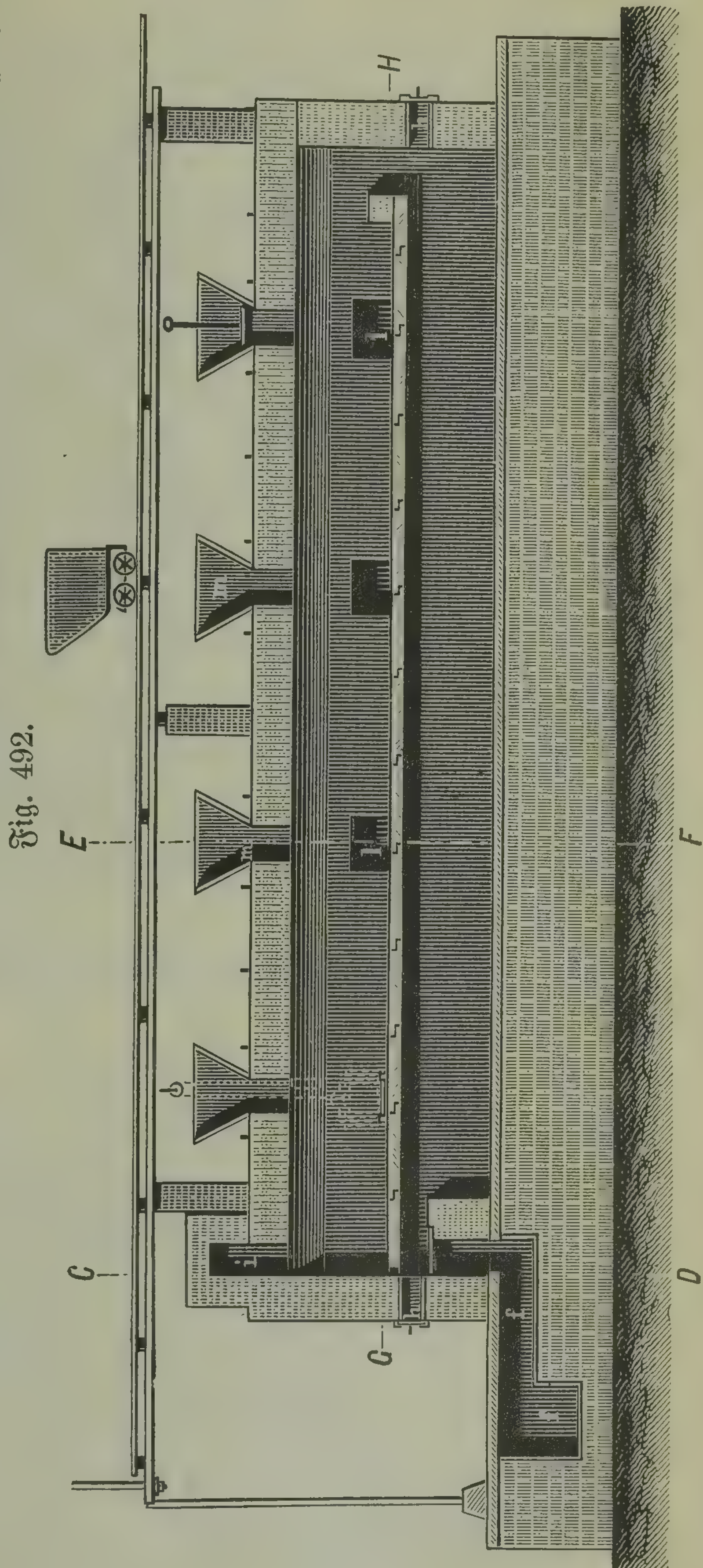


Fig. 492.

sichtbar ist, und welche für gewöhnlich mit Eisenplatten bedeckt sind; durch Aufheben der letzteren wird das Gemisch in die Muffel herabgelassen (Fig. 495 bis 497 sind aus Stölzels Metallurgie, S. 736 und 738 entnommen).

Fig. 493.

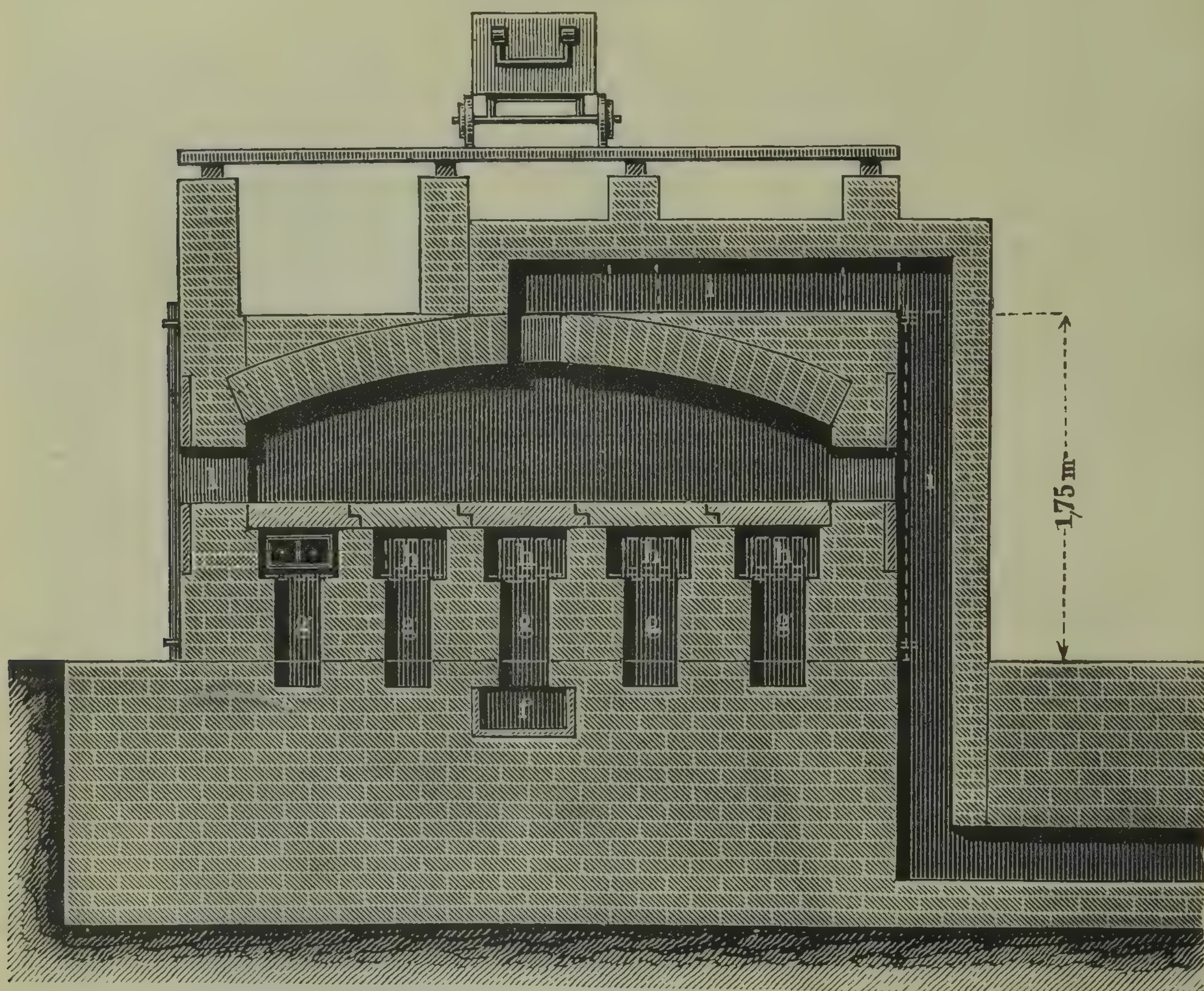
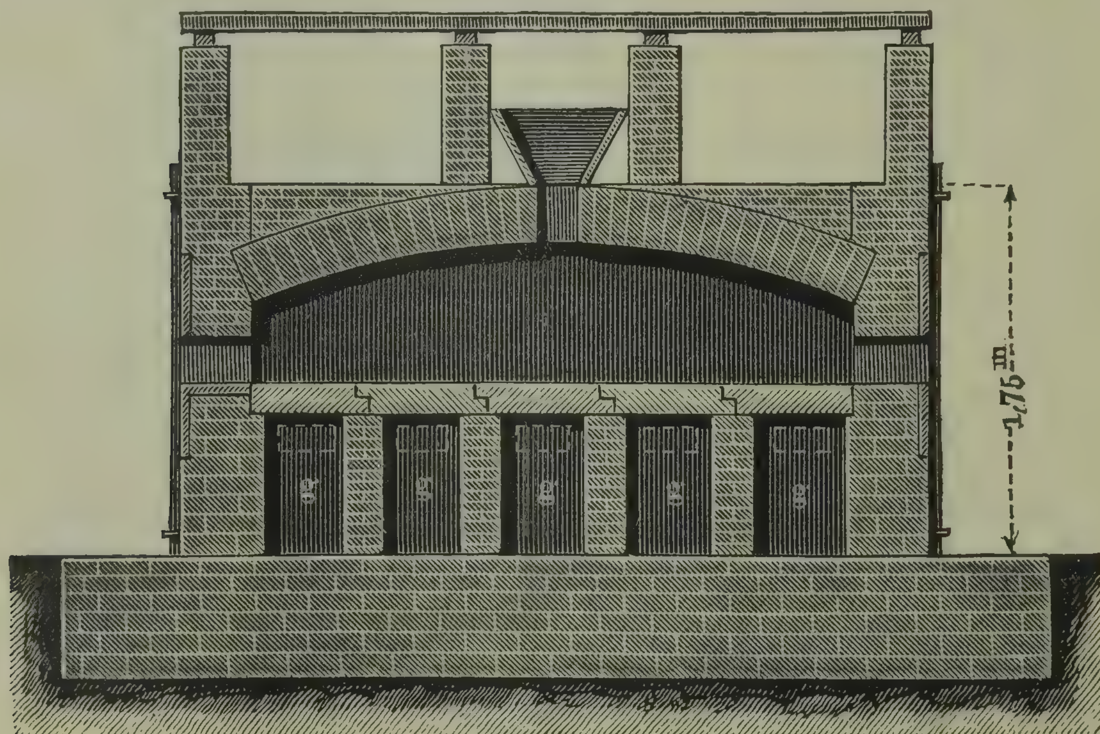


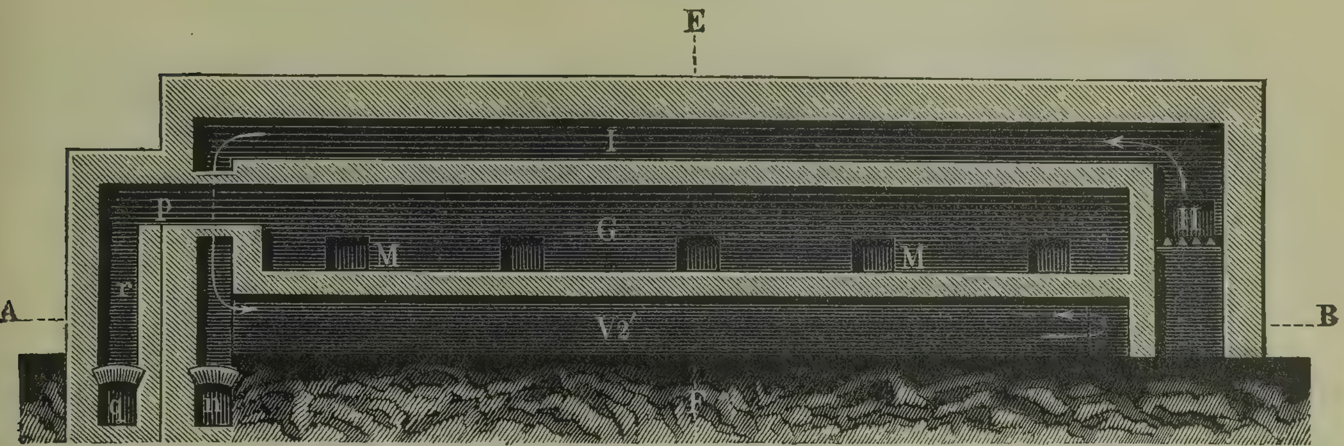
Fig. 494.



Die zu Natrona betriebenen Öfen sind den obigen ganz ähnlich. Ich sehe deshalb von einer Wiedergabe der in Mineral Industry 9, 287 gegebenen Zeichnungen ab und führe nur die Abmessungen dieser Öfen an. Aschenfall

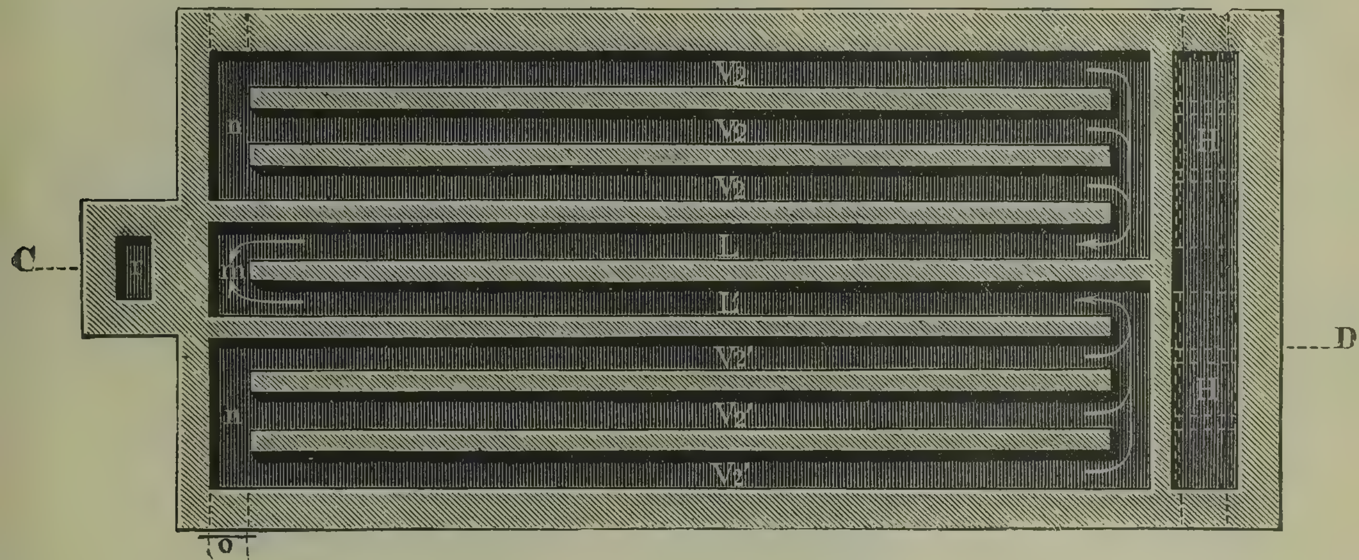
0,457 m breit, 0,949 m tief. Rostfläche 0,457 × 2,743 m. Feuerbrücke 0,762 m von den Rosten bis zur Oberseite des Muffelgewölbes. Raum

Fig. 495.



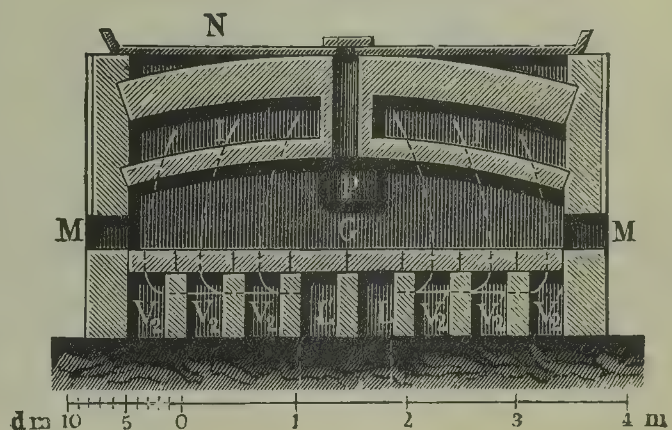
zwischen Oberseite der Muffel und Unterseite des oberen Gewölbes 0,356 m. (Die ersten 1,83 m des Muffelgewölbes haben ganze, der Rest nur halbe Ziegel-

Fig. 496.



stärke.) Breite der Röstsohle 3,048 m von einer Tür zur anderen; 2,286 m im Lichten (bei 0,344 m Stärke der Seitenwände); Länge der Sohle 10,668 m im Lichten, Höhe 0,457 m bis zum Widerlager, 0,762 m bis zum Scheitel des Gewölbes. Tragepfeiler der Sohle 0,418 m breit, 0,508 m voneinander entfernt. Vier Beschickungstrichter, 0,457 m breit, mit einem 0,229 m weiten, beide Gewölbe durchbrechenden Abfallrohre.

Fig. 497.



Anscheinend werden heutzutage überall Muffelöfen für den vorliegenden Zweck angewendet.

4. Kombinierte Öfen (gebraucht in der Bede Metal Company zu Hebburn-on-Tyne). Man könnte sie Halbmuffelöfen nennen; sie sind in den Figuren 498 bis 501 dargestellt. Bei diesen Öfen wird die Flamme von dem

Feuerherde *a* aus nicht direkt auf das Röstgut spielen gelassen, sondern zunächst von diesem durch ein über die halbe Länge des Ofenraumes hinreichendes

Fig. 498.

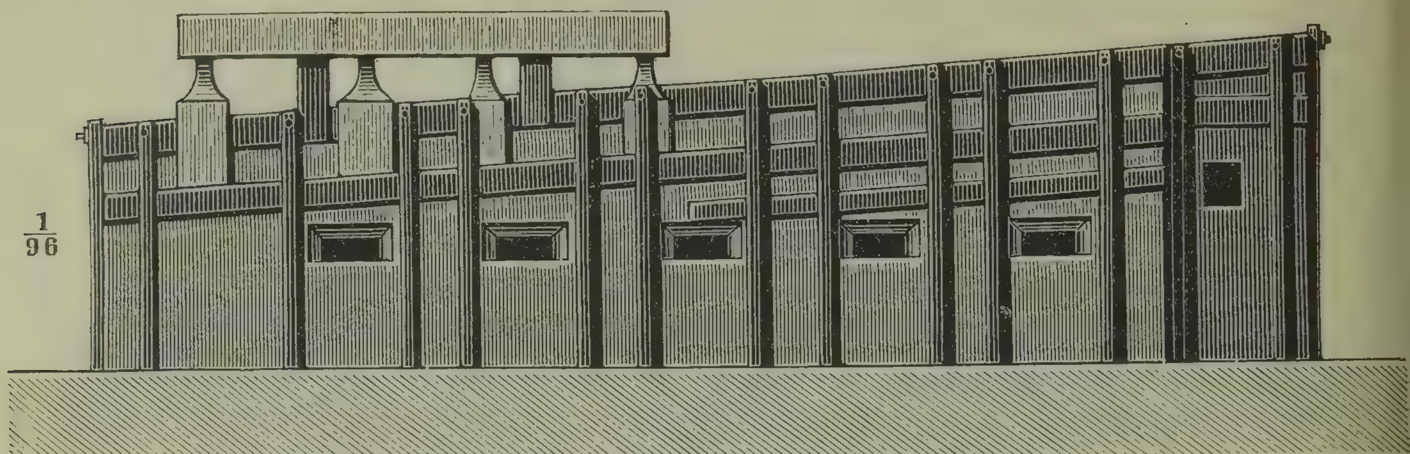


Fig. 499.

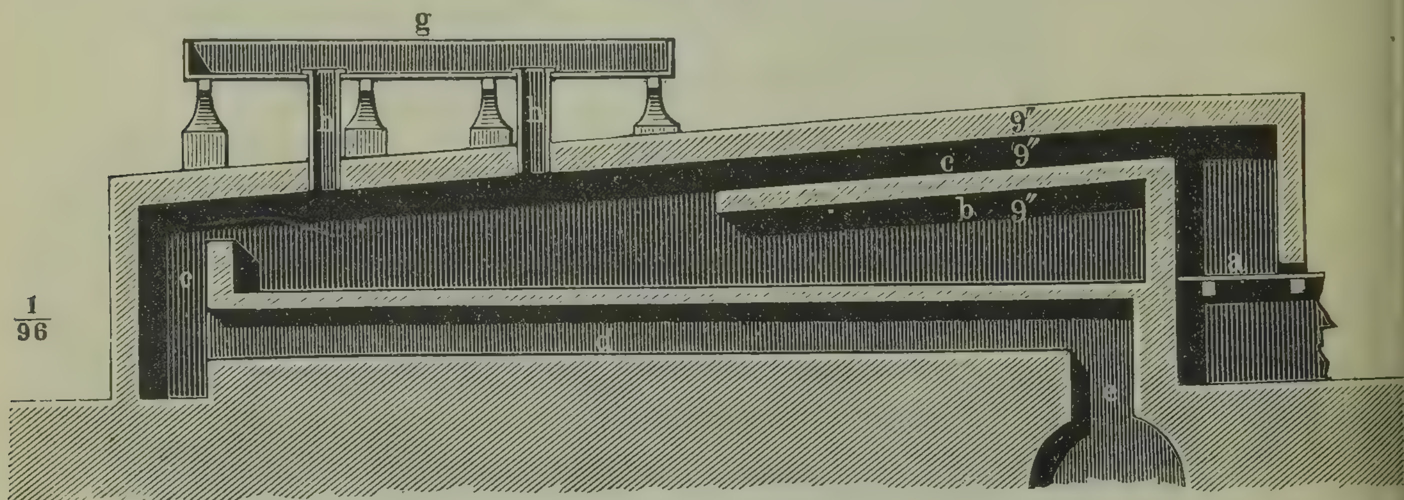
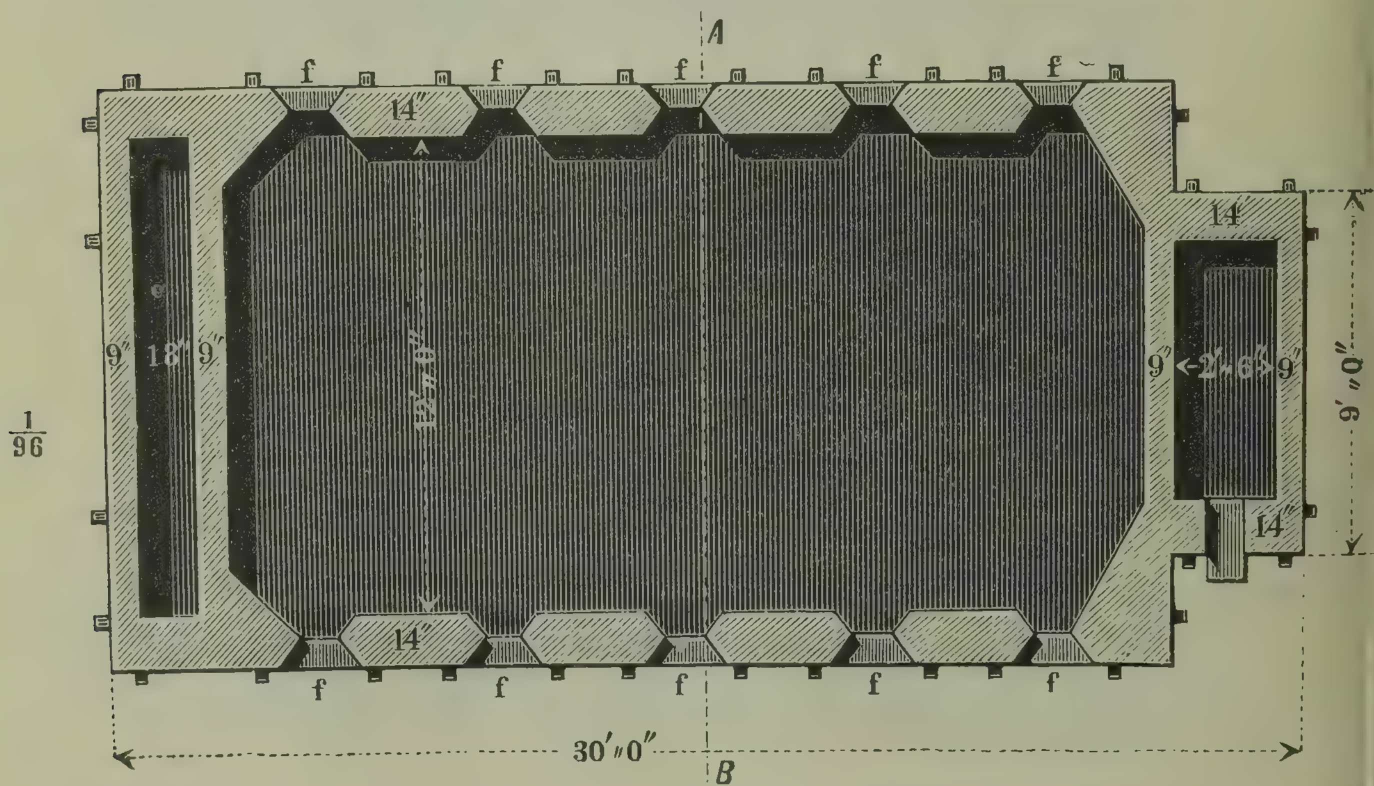


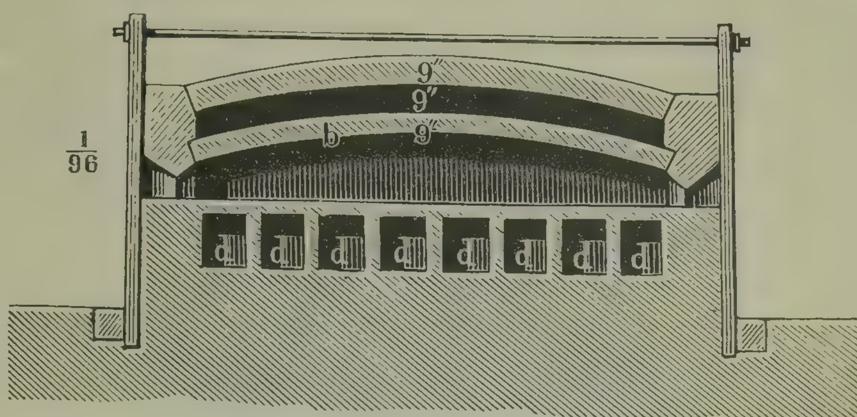
Fig. 500.



Schutzgewölbe *b* abgehalten; dann aber bestreicht sie die Ofensohle direkt, und steigt durch den Fuchs *c* hinab, um in acht Kanälen *d d* unter der (aus Ton=

fliesen bestehenden) Ofensohle zurückzugehen und bei *e* in einen unterirdischen Kanal zu entweichen, welcher zu dem Säurekondensator führt. Die Arbeitstüren *ff* dienen zum Umkrählen und Entleeren; die Pfanne *g* zum Vorwärmen der Beschickung, die Röhren *hh* zu deren Einführung in den Ofen. Das Schutzgewölbe *b* hat den Zweck, eine Überhitzung derjenigen Erzpartieen zu vermeiden, welche der Feuerbrücke zunächst liegen, und in welchen das Kupfer leicht tot geröstet werden könnte;

Fig. 501.

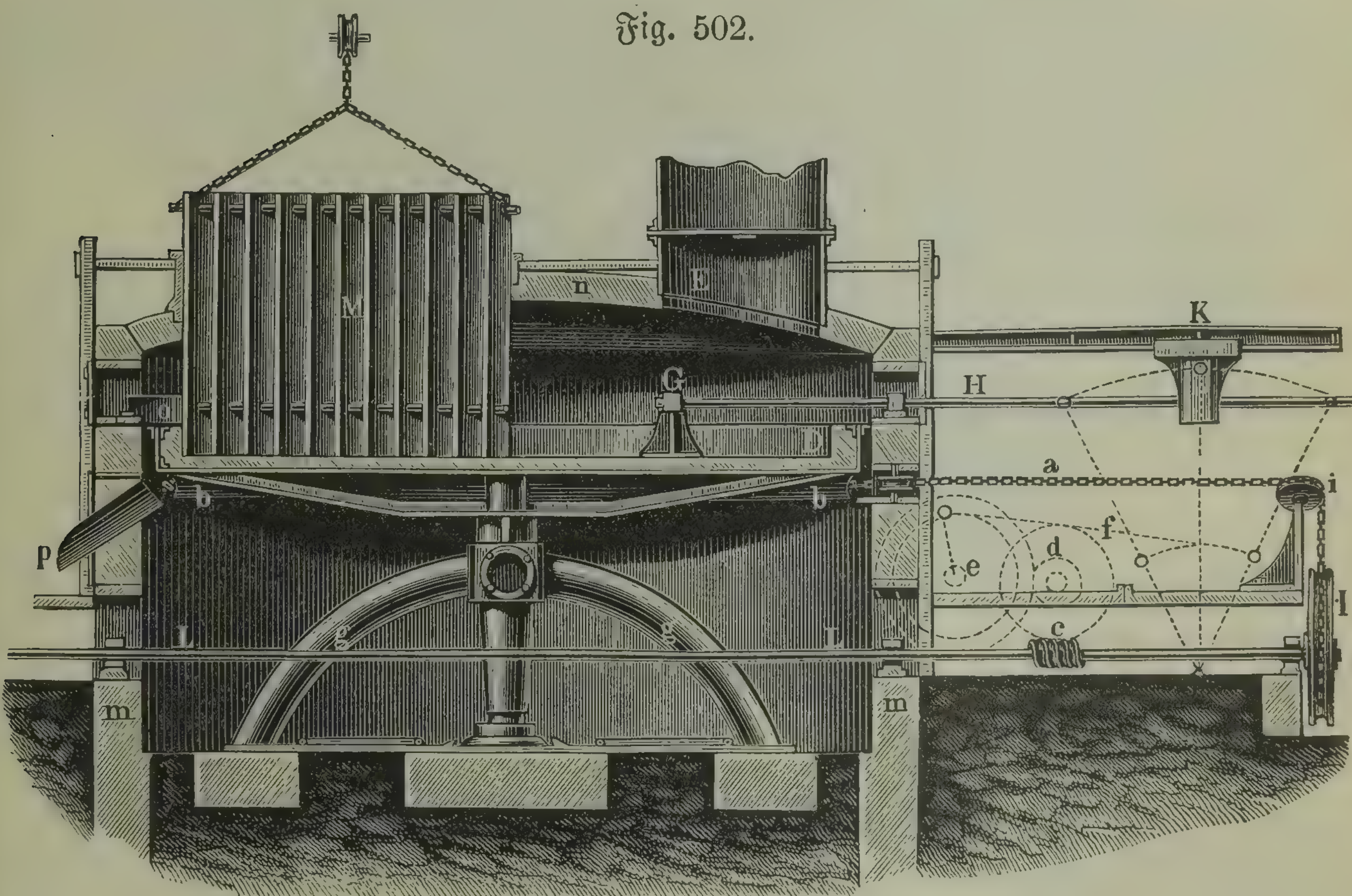


in der Tat ist die heißeste Partie dieser Öfen die hinterste, und die unter dem Schutzgewölbe liegende wird nur ganz dunkelrotglühend. (Die eingeschriebenen Maße sind englische.)

5. Mechanischer Röstofen mit rotierendem Herd, erfunden 1872 von Gibbs und Gelstharpe, und in zwölf Exemplaren in den Bede Metal Works neben den vorigen fungierend.

Die Fig. 502 bis 505 stellen diesen Ofen dar. Die Ofensohle besteht aus einer kreisrunden Pfanne aus Kesselblech *b b*, welche mit Schamottestein-

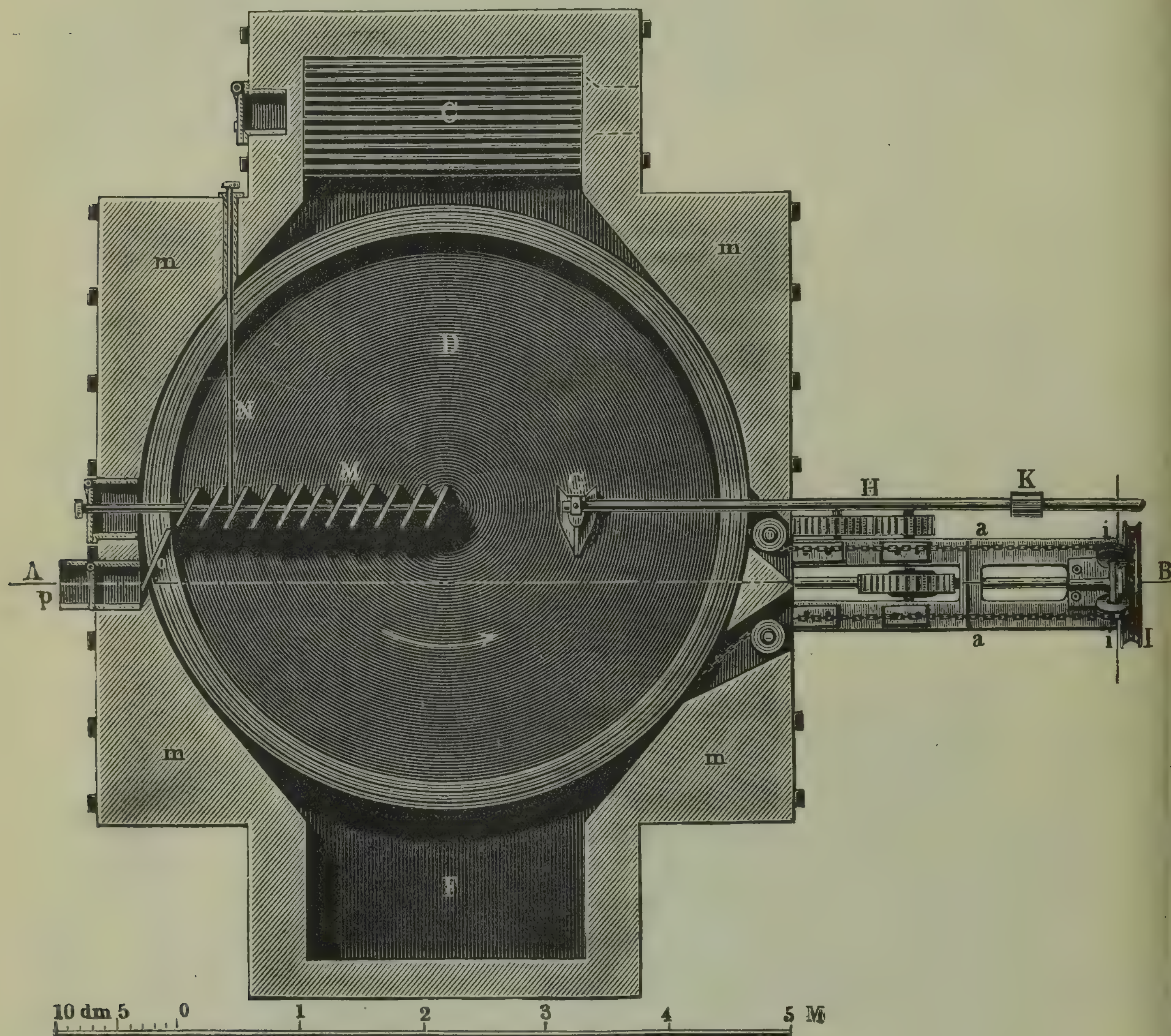
Fig. 502.



futter *D* versehen ist, welches letztere den Boden des eigentlichen Röstraumes herstellt. Der Röstraum wird ferner durch die Seitenmauern *m m* und das Gewölbe *n* begrenzt; an der einen Seite desselben befindet sich eine Feue-

rung *C*, deren Flamme über den Herd weg nach *F* schlägt, von wo sie, zugleich mit den Röstgasen, in einem unterirdischen Kanale nach dem Säurekondensator zieht. Die Pfanne *b b* ruht auf einer stehenden Welle, welche vermittelst der röhrenförmigen Arme *g g*, der zwischen diesen befindlichen Büchse und des Zapfenlagers am Boden ihre Führung empfängt. Die Welle geht unten in einen Spurzapfen aus, welcher in dem erwähnten Lager läuft; eine kleine, durch die Maschine mit betriebene Pumpe pumpt fortwährend aus einem Blechgefäße Öl in das Lager ein, dessen Überfluß in das Blechgefäß zurückläuft.

Fig. 503.

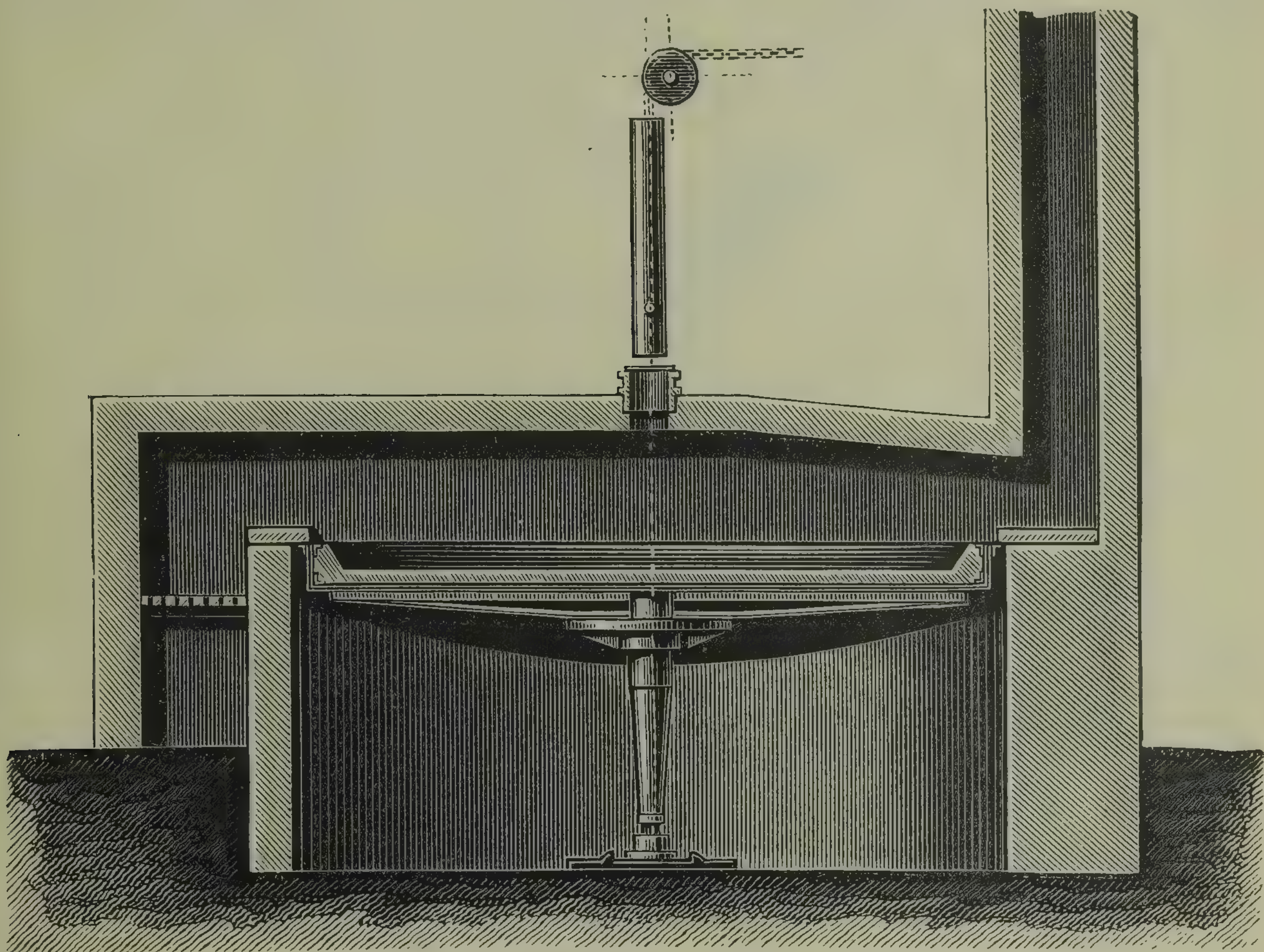


Die Bewegung der Pfanne um ihre senkrechte Achse erfolgt von der Betriebswelle *L* aus vermittelst einer endlosen Kette *a*, welche über die größere Rolle *I*, die Leitrollen *i i* und in einer unter der Pfanne *g* angebrachten Hohlkehle um diese herum läuft. Von derselben Welle geht die mechanische Bearbeitung der Ofenbeschickung aus, welche durch den in radialer Richtung langsam hin und her gehenden gußeisernen Pflug *G* geschieht. Dieser empfängt seine Bewegung von der Schnecke *c* aus, welche, wie die punktierten Linien andeuten, die Zahnräder *d* und *e* treibt; an dem letzteren befindet sich eine Kurbelwarze, welche mittels einer Beutelstange *f* ihre Bewegung auf einen Hebelarm überträgt, der

mit seinem oberen, gabelförmigen Ende vermittelst in Kulissen gehender Zapfen das Querhaupt *K* und die Pflugstange *H* in hin und her gehende Bewegung setzt.

Indem sich nun gleichzeitig der kreisförmige Ofenherd in seiner horizontalen Ebene umdreht, und der an der Stange *H* sitzende Pflug *G* langsam hin und her geht, wird der ganze Inhalt der Röstpost gründlich umgewendet, und zwar sind die Geschwindigkeiten so angeordnet, daß während eines Umganges der Pfanne *b* der Pflug *G* nur einmal vom Zentrum zur Peripherie oder umgekehrt vorrückt. Zur Beschickung des Ofens dient ein länglicher Trichter *E*, welcher in einen Schlitz des Gewölbes eingelassen und für gewöhnlich durch einen Schieber verschlossen ist. Zum Ausräumen des Ofens dient

Fig. 504.

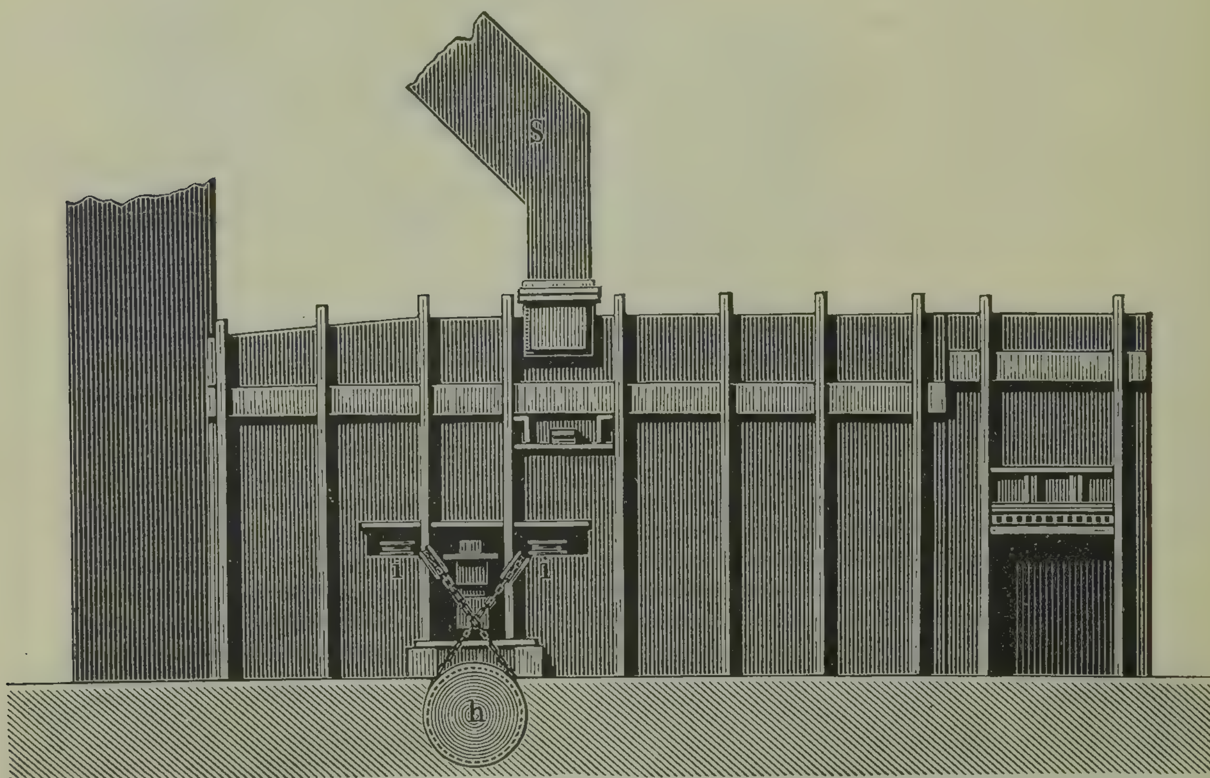


ein System von diagonal zum Ofen, aber parallel zueinander gestellten und fest verbundenen Eisenplatten *M* aus sehr starkem Kesselblech, welche während der Arbeit über dem Ofen hängen und durch Kette und Gegengewicht balanziert sind. Sie hängen vertikal über einem radialen, durch einen Schieber verschließbaren Schlitz im Ofengewölbe, welcher eine Fortsetzung des den Trichter aufnehmenden Schlitzes bildet, und werden durch diesen, wenn es Zeit zum Ausräumen ist, durch das Gewölbe bis auf die Ofensohle niedergelassen. Sie werden dann in ihrer Stellung durch die von außen eingeschobene Stange *N* festgehalten. Die Figuren zeigen die Ausräumeplatten gerade in Funktion. Bei der Umdrehung des Herdes wirft dann eine jede der Platten das ihr zugeführte Röstgut gegen die Peripherie hin in den Pfad der zunächst nach außen stehenden Platte, von welcher es bei der nächsten Umdrehung wieder weiter nach

außen geworfen wird, bis es schließlich an der in der Arbeitsöffnung angebrachten Platte *o* ankommt, und aus dem Herdrande heraus in eine Rinne *p* geworfen wird, durch welche es auf den Boden außerhalb des Ofens fällt.

Damit sich die Pfanne frei um ihre Achse drehen könne, stehen die Seitenwände *mm* 25 mm von dem Rande der Pfanne ab; die dazwischen emporsteigende Luft ist es namentlich, welche die Röstung bewirkt. Das Mauerwerk reicht bis ganz auf die Hüttensohle, und die unter dem Herde befindliche Maschine ist nur durch eine eiserne Tür zugänglich, also vor dem Kohlen- und Erzstaube geschützt. Alle Teile der Maschinerie sind außerordentlich stark gearbeitet und halten dadurch sehr lange ohne Reparaturen, ausgenommen der gußeiserne Pflug *G*, welcher alle vierzehn Tage ausgewechselt werden muß, was aber immer weniger kostet als der Verschleiß der Gezähe bei den Handöfen. Auch die Ausräumungsplatten leiden sehr wenig, weil sie der Wirkung der Hitze immer nur ganz kurze

Fig. 505.



Zeit ausgesetzt sind. Die in den Bede Metal Works befindlichen zwölf mechanischen Röstöfen werden durch zwei Dampfmaschinen von je achtzehn effektiven Pferdestärken mehr als ausreichend versorgt.

Bei sämtlichen Ofenkonstruktionen wird derselbe Zweck verfolgt, und ist demnach die Arbeitsweise eine ähnliche. Es soll nämlich in allen Fällen das Erz vollständig abgeröstet werden, und zwar so weit, daß das Kupfer in Sulfat übergeht und wegen der Anwesenheit des Kochsalzes sich sofort mit diesem in Kupferchlorid und Glaubersalz umsetzt, während das Eisen so gut wie vollständig in Eisenoxyd übergehen und dadurch unlöslich werden soll. Jedenfalls wird bei diesem Prozesse, wegen der gleichzeitigen Einwirkung von SO_3 und O auf NaCl, auch Chlor frei, welches zur Chlorierung des Kupfers (und der anderen vorhandenen Metalle) sehr beitragen wird. Daneben wird aber namentlich Chlorwasserstoff gebildet, welcher die Oxyde des Kupfers,

Silbers, Zinks u. s. w. in Chloride verwandelt, während das Eisenchlorid bei der Rösttemperatur nicht mehr bestehen kann, also auch nicht bei dieser entsteht. Die Bildung von Salzsäure wird in Oker absichtlich durch Anwendung von Carnallit statt Kochsalz befördert, weil das in ersterem vorhandene wasserhaltige Chlormagnesium bekanntlich sehr leicht in MgO und HCl zerfällt. Nötig ist dies jedoch durchaus nicht, da eben schon das bei der Röstung entstehende $CuSO_4$ mit $2\,NaCl$ sich in $CuCl_2$ und Na_2SO_4 umsetzt. Übrigens entsteht auch stets Kupferchlorür, Cu_2Cl_2. Wegen der Flüchtigkeit und Unbeständigkeit der Chlorverbindungen des Kupfers bei sehr hohen Temperaturen darf man nicht über schwache Rotglut hinausgehen, wobei der in den Abbränden noch etwa vorhandene Kupferkies nur unvollständig abgeröstet und deshalb auch nicht chloriert wird. Es darf also solcher roher Kupferkies (Halbschwefelkupfer) nicht in irgend erheblicher Menge in den Abbränden vorkommen, wenn man den nassen Extraktionsprozeß anwenden will, und es sind deshalb Erze mit mehr als 8 Proz. Kupfer, deren Abröstung in den chemischen Fabriken nie vollständig genug geschehen kann, nicht mehr durch diesen Prozeß, sondern durch den Schmelzprozeß zu gute machen. In England ist das Verhältnis noch ungünstiger (siehe unten).

Vielfältige Erfahrung hat gelehrt, daß ohne Anwendung von Kochsalz, also ohne chlorierende Röstung, es nie auch nur annähernd möglich ist, den Punkt zu treffen, wo das leichter zersetzbare Ferrisulfat schon zerlegt ist, während das schwerer zersetzbare Kupfersulfat noch als solches existiert, also wo das Eisen in unlöslicher, das Kupfer in löslicher Form vorhanden ist. Wenn Eisenoxyd in löslicher Form zurückbleibt, so geht es natürlich in die Laugen über und verursacht bei der Kupferfällung einen großen Verlust an metallischem Eisen zur Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalzen. Wenn umgekehrt schon viel Kupfer ebenfalls in unlösliche Form übergegangen ist, so braucht man mehr Salzsäure zu dessen Auflösung. Ganz vermeiden läßt sich eine Bildung von in Wasser unlöslichem Kupferoxyde und Kupferchlorür auch bei keiner Methode der chlorierenden Röstung.

Der Röstprozeß wurde von Wedding zu Widnes bei einem Gasflammofen in allen Einzelheiten beobachtet und beschrieben. Die Röstpost von 2250 kg Erz, mit Beimischung von 17 Proz. Salz, wird nach dem Herablassen auf den Herd auf diesem ausgebreitet und ganz allmählich erhitzt, bis an der Feuerbrücke schwache Rotglut eintritt; man wendet nach einer Stunde um und überläßt das Erz bei abgeschlossenem Gas sich selbst und der durch die Luftkanäle einströmenden Luft, so daß nach zwei Stunden an der Feuerbrücke kaum noch ein Glühen wahrzunehmen ist. Nach einstündigem Rösten ist von dem Kupfergehalte der Post

mit Wasser	ausziehbar	54 Proz.;	nach drei Stunden 51 Proz.
„ Salzsäure	„	38 „	„ „ „ 42 „
„ Salpetersäure	„	8 „	„ „ „ 7 „

Nach Verlauf von drei Stunden ist die Post ganz dunkel und wird nun mit einem 7 bis 10 cm breiten Spatel, mit Harke und Kratze gut durchgear-

beitet; Nachfeuern sollte dabei nicht mehr nötig sein, weil schon von anfang an die Temperatur hoch genug gesteigert sein soll; bei dem Umkrählen der Post, welches mit kleinen Unterbrechungen jetzt regelmäßig geschieht, erhöht sich die Temperatur von selbst durch die chemischen Reaktionen, was nach $4^3/_4$ Stunden (von anfang an gerechnet) bemerklich wird, bis die Hitze nach $5^1/_4$ Stunden auf dunkle Kirschrotglut gestiegen ist. Bis zu diesem Punkte entwickeln sich reichlich weiße Dämpfe und blaue Flammenscheine; von jetzt an nehmen diese ab, und es ist die Hauptaufgabe des Rösters, darauf zu sehen, daß die Erhitzung des Röstgutes eine gleichmäßige werde und daß nicht einzelne Stellen stärkere blaue Flammenscheine zeigen als andere. Nach $6^1/_2$ Stunden sind diese fast ganz verschwunden, und dieser Umstand, zugleich mit der grünlichgrauen Farbe des Röstgutes, sind die praktischen Anhaltspunkte zur Beurteilung der Gare. Man zieht jetzt Probe, und wenn deren Untersuchung die Beendigung des Röstprozesses ergibt, so zieht man das (jetzt $6^1/_2$ bis $6^3/_4$ Stunden im Ofen befindliche) Erz aus demselben heraus. Von dem Kupfergehalte sind jetzt

75 Proz. mit Wasser,
20 „ „ Salzsäure,
5 „ „ Salpetersäure

zu extrahieren. Bei guten Arbeitern dauert das Rösten mit dem Gasflammofen nur sechs Stunden.

Wedding bemerkt, daß der Schwefelgehalt der wässerigen Auszüge kontinuierlich zunimmt, und daß Proben der gerösteten Erze von verschiedenen Werken beweisen, wie ungleichmäßig der Prozeß ausgeführt wird, daß aber bei sorgfältigster Arbeit in der Tat die besten Resultate erzielt werden. Es ist eben die Aufgabe des Rösters, zunächst das Röstgut zu erhitzen und dadurch die chemischen Reaktionen einzuleiten, dann aber dieselben bei möglichst niedriger Temperatur bis zum Ende zu unterhalten und gleichmäßig durch das ganze Erzquantum zu verbreiten. Sehr wesentlich ist es, das Erz nie länger im Ofen zu lassen, als genau erforderlich; dies wird erschwert durch die Höhe der Erzschicht (13 bis 15 cm), welche aber andererseits den Chlorierungsprozeß erleichtert, da die in dem von oben und vom Boden erhitzten Erze aufsteigenden Gase um so mehr Gelegenheit haben, mit allen Teilen desselben in Berührung zu kommen.

Es liegt auf der Hand, daß der gewöhnliche Röstprozeß von der Geschicklichkeit der Arbeiter durchaus abhängig ist, während man bei dem mechanischen Ofen von Gipps und Gelstharpe sein Augenmerk ausschließlich auf die Feuerung zu richten braucht. In der Tat ist bei dem so viel gründlicheren kontinuierlichen Umrühren in dem mechanischen Ofen eine geringere Temperatur erforderlich, welche nie bei Tage sichtbare Rotglut erreicht.

Zu Oker, wo man ebenfalls Gasöfen mit Unterfeuer und über den Herd direkt über die Charge zurückkehrender Flamme anwendet, erhitzt man jede Post von 2500 kg Erz mit 15 Proz. Kalisalz innerhalb vier Stunden zur schwachen Rotglut, unterbricht dann die Feuerung und krählt ununterbrochen

um. Infolge der eingeleiteten chemischen Reaktionen steigert sich die Temperatur zunächst noch von selbst, geht aber zu Ende der Röstperiode wieder zurück. Während der „Krählperiode“, welche etwa fünf Stunden dauert, werden die Luftschieber der Gasfeuerung geöffnet, um der atmosphärischen Luft Zutritt zu dem Röstgute zu gestatten; nach Beendigung derselben wird das Erz gezogen und der Ofen von neuem besetzt. Alle 24 Stunden werden zwei Chargen gemacht.

I. Das Röstgut, in der Mitte des Röstprozesses entnommen (von einer mit 20 Proz. Carnallit versetzten Post), zeigte:

In Wasser löslich:

Cu	1,94	Proz.	berechnet als	$CuCl_2$	3,11	Proz.
Ag	0,003	„	„ „	$AgCl$	0,004	„
Fe	0,74	„	„ „	$FeCl_2$	1,68	„
Al_2O_2	0,12	„	„ „	$Al_2(SO_4)_3$	0,39	„
Mn	0,69	„	„ „	$MnCl_2$	1,58	„
Ni	0,20	„	„ „	$NiCl_2$	0,44	„
Zn	1,60	„	„ „	$ZnCl_2$	3,40	„
CaO	2,76	„	„ „	$CaCl_2$	6,27	„
MgO, K_2O, Na_2O			„ „	Sulfate	18,15	„
					35,024	Proz.

In Wasser unlöslich:

Cu	4,32	Proz.	berechnet als	CuO (löslich in HCl)	5,12	Proz.
				Cu_2S (löslich in Königswasser)	0,29	„
Pb	0,39	„	„ „	$PbSO_4$	0,57	„
Fe	34,49	„	„ „	Fe_2O_3	45,38	„
				$Fe_2(SO_4)_3$	3,27	„
				FeS_2	2,64	„
Al_2O_3	3,30	„	„ „	Al_2O_3	3,30	„
Mn	0,03	„	„ „	Mn_2O_3	0,04	„
Zn + Ni	0,29	„	„ „	ZnO + NiO	0,36	„
CaO	0,45	„	„ „	$CaSO_4$	1,09	„
SO_3	1,86					
S	1,47					
Cl	Spur					
Unlöslich in Säuren					2,96	„
					65,02	Proz.

II. Röstgut nach Beendigung des Röstprozesses entnommen:

In Wasser löslich:

Cu	3,86	Proz. berechnet als	$CuCl_2$	8,17 Proz.
Ag	0,005	" " "	$AgCl$	0,006 "
Fe	0,60	" " "	$FeCl_2$	1,38 "
Al_2O_3	0,17	" " "	$Al_2(SO_4)_3$	0,56 "
Zn	1,64	" " "	$ZnCl_2$	3,42 "
Mn	0,75	" " "	$MnCl_2$	1,71 "
Ni	0,07	" " "	$NiCl_2$	0,15 "
CaO	1,60	" " "	$CaCl_2$	3,17 "
MgO, K_2O, Na_2O		" "	Sulfate	20,50 "
				39,036 Proz.

In Wasser unlöslich:

Cu	2,57	Proz. berechnet als	CuO . . .	3,18 Proz.
			Cu_2S . . .	0,03 "
Pb	1,17	" " "	$PbSO_4$ . .	1,26 "
Fe	34,56	" " "	Fe_2O_3 . . .	47,91 "
			$Fe_2(SO_4)_3$.	1,02 "
			FeS_2 . . .	1,18 "
Al_2O_3	0,44	" " "	Al_2O_3 . . .	0,44 "
Zn	0,37	" " "	ZnO . . .	0,46 "
Mn + Ni	Spur			
CaO	0,49	" " "	$CaSO_4$ . .	1,19 "
SO_3	1,49	"		
Cl	Spur			
S	0,64	"		
Unlöslich in Säuren				3,69 "
				60,36 Proz.

Auch in Bezug auf den Salzzusatz ergibt sich für den mechanischen Ofen der Vorteil, daß in ihm unter sonst gleichen Umständen nur 7½ Proz. Salz nötig sind, während man mit den Handöfen das Doppelte braucht. In vielen Fällen wird nur ein Teil des Salzes gleich dem Erze zugemischt und noch mehr nachträglich zugesetzt. Bei den Muffelflammöfen röstet man zuerst neun Stunden mit 12 Proz. Salz und dann mit weiteren 8 Proz. Salz noch drei Stunden lang.

Bei den kombinierten Öfen mit Schutzgewölbe ist das Erzgewicht 2850 kg und die Röstdauer acht Stunden, bei den mechanischen Öfen 5080 kg Erz und neun Stunden Röstdauer. Bei Muffelöfen (mit sechs Arbeitstüren, alle

gleichzeitig abröstend) beobachtete ich Röstposten von 1800 kg mit sechsstündiger Röstdauer.

Gibb gibt folgende Analysen des mit verschiedenen Arten von Öfen erhaltenen Röstgutes:

	Gasofen		Muffelofen		Mechanischer Ofen	
	Proz.	Proz. Cu	Proz.	Proz. Cu	Proz.	Proz. Cu
Kupferchlorid	4,03 =	1,90	4,25 =	2,00	6,70 =	3,15
Kupferchlorür	0,32 =	0,20	0,35 =	0,21	0	
Kupferoxyd	1,26 =	1,00	0,88 =	0,70	0,32 =	0,25
Chlornatrium	2,50		3,40		0,90	
Natriumsulfat	13,18		17,40		14,03	
Unlösliches Kupfer		1,15		0,12		0,13
Total Kupfer		3,25		3,03		3,53

Die Hauptsache ist immer, daß so wenig Kupfer als möglich in einem in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Zustande verbleibt; in den obigen Fällen schwankt diese Menge nur zwischen 0,12 bis 0,12 Proz., und das nur einen kleinen Bruchteil eines Prozentes günstigere Resultat der Muffelöfen soll nach Gibb durch vermehrten Brennmaterialaufwand (50 bis 100 Prozent) mehr als kompensiert werden. Am günstigsten stellt sich das Verhältnis bei dem mechanischen Ofen, in welchem so gut wie gar kein Kupferchlorür und selbst bei den schlimmsten Erzen selten über $^1/_4$ Proz. Kupferoxyd entsteht. Zu Oker hat sich als Durchschnittsresultat der kontinuierlich vorgenommenen Proben herausgestellt, daß von dem in den Erzen enthaltenen Kupfer 75 Proz. in Wasser, 20 Proz. in verdünnter Salzsäure und 5 Proz. in Königswasser löslich sind.

Wenn der Kupfergehalt des Pyrites über 4 Proz. steigt, so kann man ihn in England durch den nassen Extraktionsprozeß nicht mehr mit Vorteil verwerten. Auf den Bede Metal Works sind viele Versuche mit reicheren Erzen gemacht worden, haben aber ergeben, daß schon bei 6 Proz. Kupfergehalt das Salz, die Kohlen und der Arbeitslohn zu teuer kommen. Vor allem aber spielt hier ein anderer Umstand mit: bei der in England allgemein üblichen, höchst irrationellen kornischen Kupferprobe wird etwa 2 Proz. zu wenig Kupfer angezeigt, was bei einem armen Erze natürlich einen viel größeren relativen Teil des ganzen Kupfergehaltes (oft über die Hälfte) ausmacht, als bei reicheren, und dadurch stellen sich erstere für den nassen Extraktionsprozeß vorteilhafter als letztere. Im Unterharz, wo dieser Grund wegfällt, findet man, daß man noch bei einem Kupfergehalte der Erze von bis 8 Proz. den nassen Extraktionsprozeß mit Vorteil anwenden kann.

Der Schwefelgehalt der Erze soll zum Kupfergehalte in einem bestimmten Verhältnisse stehen, wie schon oben bemerkt; bei vierprozentigen Erzen soll der Schwefelgehalt höchstens auf 6 Proz. steigen dürfen; erwünschter und gewöhn-

licher ist ein dem Kupfergehalte gleicher Prozentsatz an Schwefel. Wenn er dagegen noch weiter herabsinkt, so muß man etwas frischen Pyrit zusetzen. Je höher der Schwefelgehalt ist, um so mehr Salz muß man zusetzen und um so länger dauert die Röstung.

Die Proben, welche man zur Beurteilung der Röstung anstellt, sind sehr einfacher Art, was schon darum nötig ist, weil sie sehr schnell angestellt werden müssen. Man laugt ein bestimmtes Maß des Röstgutes, ohne Abwägen, mit Wasser und verdünnter Salzsäure, ganz wie im großen, aus, kocht den Rückstand dann mit Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und läßt absitzen; die mehr oder weniger tiefblaue Farbe der Cuprammoniumlösung gibt dann schon hinreichenden Aufschluß über den Gehalt der Probe an unlöslichem Kupfer.

Kondensation der Röstgase. Bei allen beschriebenen Ofenkonstruktionen sind diese mit den Feuergasen gemengt, mit Ausnahme der Muffelöfen; doch sind die Röstgase auch in diesen mit Luft so gemengt, daß eine Kondensation von starker Säure dabei nicht möglich ist. Zwar wird die Säure aus Muffelöfen immer etwas stärker als aus offenen Flammöfen, es kommt aber darauf wenig an, da ja ohnehin diese Säure nur in ganz verdünntem Zustande zum späteren Auslaugen gebraucht wird. In den Röstgasen sind (neben Sauerstoff und Stickstoff) wesentlich enthalten: Schwefeldioxyd, Schwefelsäure (als Anhydrid), Salzsäure, Chlor und sehr geringe Quantitäten von Metallchloriden. Henderson hatte vorgeschlagen, das Kupfer ganz und gar als Chlorid zu verflüchtigen und in den Kondensationstürmen aufzufangen; dieser Vorschlag hat sich aber als ganz unpraktisch erwiesen. Die geringe Menge von Kupfer (etwa $^1/_4$ Proz. des ganzen Kupfergehaltes), welche in die Kondensationstürme übergeht, ist doch nicht verloren, da man die kondensierte Säure zur Auslaugung des Röstgutes braucht.

Die Kondensation der aus den Röstöfen entweichenden Gase erfolgt in Türmen ganz ähnlicher Art, wie sie im zweiten Bande bei der Salzsäure ausführlich beschrieben werden, also aus Mauerwerk mit Teer und Sand als Mörtel, oder besser aus mit Teer getränkten Sandsteinplatten gebaut und mit Koksstücken, feuerfesten Steinen u. dergl. gefüllt. Bei Muffelöfen kann man Koksfüllung anwenden, aber bei allen übrigen Öfen muß man die Türme mit Ziegeln u. dergl. füllen und von vornherein größer machen, weil sie die Feuergase sowohl als die Röstgase aufzunehmen haben. Ihre Dimension muß sich ganz nach der Größe der Anlage richten; für zwölf Öfen genügt ein Turm von 2,5 m Seite und 12 bis 15 m Höhe im Lichten. Die Ofengase treten unten ein, begegnen einem von oben in den Turm einlaufenden Wasserstrahle, welcher die Säuren aus ihnen auswäscht und treten oben wieder aus, um in einem Kanale oder Rohr abwärts geführt zu werden und in die Esse zu gelangen.

Man findet auch Türme aus weiten Tonröhren, wie sie gleichfalls im zweiten Bande bei der Salzsäure beschrieben werden.

Die sämtliche darin kondensierte Flüssigkeit (ein Gemisch von schwacher Schwefel- und Salzsäure; die schweflige Säure wird bei der Kondensation durch

das Chlor in Schwefelsäure übergeführt) wird bei der folgenden Operation, der Laugerei, benutzt und reicht häufig noch nicht einmal aus, um alles Kupferoxyd und Kupferchlorür aufzulösen.

Auslaugen der abgeröstеten Mischung. Diese wird in kleinen Wagen (Hunden) mittels schmalspuriger Eisenbahnen über jeden der Auslagekästen gebracht und in diese entleert. Das einzige für diese zu Gebote stehende Material ist Holz; Eisen ist durch die saure Natur der Auslaugungsflüssigkeit, andererseits Stein, Asphalt u. s. w. durch Kostspieligkeit und durch die Hitze des Röstgutes ausgeschlossen. Da es aber unmöglich ist, so große Holzgefäße gegen die unumgängliche rauhe Behandlung und die heißen sauren Laugen dauernd dicht zu halten, so ist der ganze Boden des Laugereigebäudes mit einer dicken Schicht Asphalt überzogen und nach einer Seite hin geneigt, so daß alle aus den Fugen der Gefäße auslaufenden kupferhaltigen Laugen nach einem Sammelbrunnen ablaufen. Nach demselben Sammelbrunnen leiten tönerne Rinnen hin, welche in den Boden eingelassen sind und in welche die gesättigten Kupferlaugen abgezogen werden.

Die Auslaugekästen selbst sind viereckig, etwa 3,4 m im Quadrat oder etwas größer und 1,2 bis 1,6 m im Lichten tief. Sie bestehen aus trockenen, gut abgehobelten Bohlen von 75 mm Stärke, welche durch Eckbalken, Schraubenbolzen u. s. w. zusammengehalten werden. Die Fugen werden durch Zwischenlegen von etwas Mennigkitt vor dem Zusammenschrauben gedichtet, diejenigen des Bodens noch besonders durch geteerten Hanf kalfatert und das ganze Gefäß mit heißem Teer angestrichen. (Zu Oker wendet man ausgebleite Holzgefäße an, deren Kosten sehr hoch und welche wohl auch vielen Reparaturen ausgesetzt sind.) Auf ihren Boden kommen hochkantige Latten, dann gelochte Tonplatten oder Bretter; auf diesem Losboden wird eine Schicht von gesiebten Schlacken aus den Feuerungen ausgebreitet und zuletzt kommt eine 7 bis 15 cm hohe Schicht von Heidekraut oder Koks. Zu Oker nimmt man als Filtrierschicht Stroh. Zur Leitung für die Laugen dienen törnerne und Kautschukröhren von 75 bis 100 mm Durchmesser, letztere mit eisernen Quetschhähnen. Um die Laugen von einem Bottich auf den anderen, oder von dem Sammelbrunnen in die Bottiche u. s. w. zu drücken, sind einfache Injektoren von Tonmasse vorhanden. In jedem Bottich ist ein Dampfrohr zur Erwärmung angebracht.

In Natrona sind die Auslage- und Fällungskästen aus sehr saftreicher Yellow pine hergestellt und vor der Verwendung gut geteert. Sie bestehen aus einer äußeren Schale von 75 mm Bohlen und einem inneren Futter von derselben Stärke, mit einem Zwischenraum von 75 mm zwischen beiden, der dann mit einem Gemisch von „hartem Teer“ (d. i. wohl mittelweiches Teerpech) und gesiebtem Sand gefüllt wird, daß man vor dem Eingießen in einem Kessel zusammenschmilzt und gut mischt. Der Boden wird mit einer 75 mm dicken Schicht desselben Gemisches bedeckt. Die Bohlen werden mit hölzernen Dübeln verbunden, wie in Fig. 506 gezeigt. Die Enden und Fugen sind mit Falzen verbunden und mit Werg und Mennige verstemmt. Diese Kästen messen 3,66 m im Quadrat und sind 1,22 oder 1,83 m tief. Als Rost dienen hart gebrannte, flach gelegte Ziegel. Fig. 507 zeigt das hölzerne Auslaßventil.

In jedes Gefäß kommen nun etwa 10 Tons Röstgut, noch ganz heiß von den Öfen, und werden zunächst mit schwächerer Lauge von früheren Operationen eben bedeckt, welche sich durch die Hitze der Masse selbst erwärmt. Nach ein bis zwei Stunden wird die nun verstärkte und gesättigte Lauge durch ein Zapfenloch unter dem Losboden abgelassen und kommt zur Fällung mit Eisen. Alsdann wird das Zapfenloch geschlossen und die Laugerei mit heißem Wasser fortgesetzt, wobei man schwächere Laugen erhält, welche zunächst auf ein neubeschicktes Gefäß gedrückt werden, wie eben beschrieben. Man laugt gewöhnlich auf diese Weise dreimal aus und bekommt dadurch alles in Wasser lösliche Salz, welches das meiste und reinste Kupfer und 95 Proz. des in den Kiesen enthaltenen Silbers enthält. Dann folgt ein öfteres (bis sechsmaliges) Auslaugen mit der in den Kondensationstürmen enthaltenen, schwachen Säure, oder, wenn diese nicht ausreicht, mit angekaufter, stark verdünnter Salzsäure. Bei

Fig. 506.

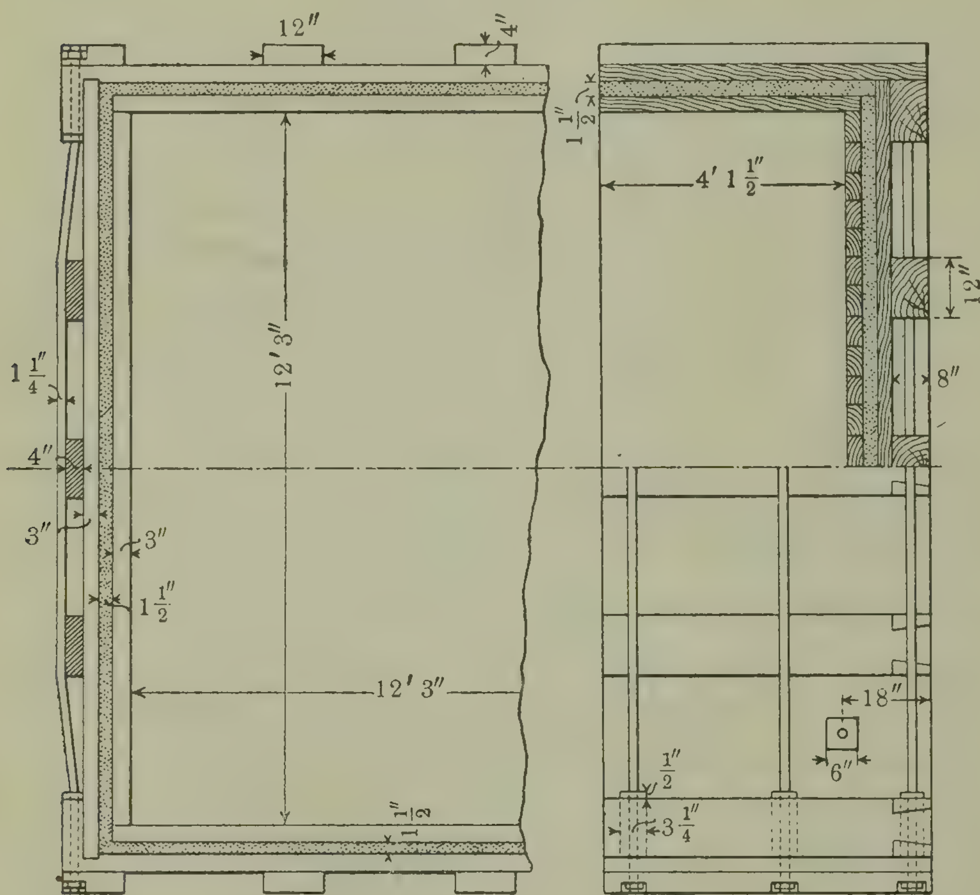
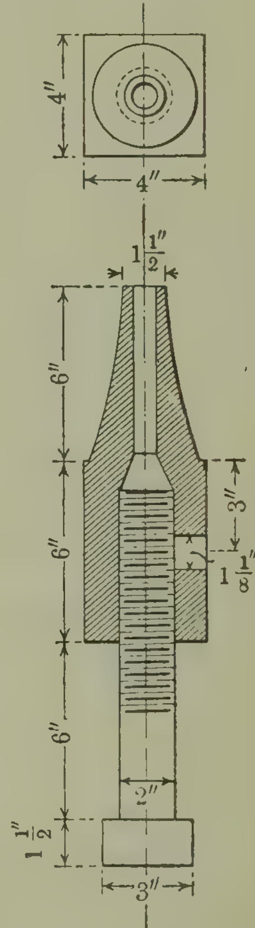


Fig. 507.



mechanischen Öfen ist dies nicht nötig, weil in diesem Falle das Kupferchlorid ohnehin meist in Wasser löslich ist, aber gewöhnlich bei durch Handarbeit betriebenen Öfen. Die Ersparnis von Säure beim Auslaugen ist nicht nur dann von Wichtigkeit, wenn ein Teil derselben angekauft werden muß, sondern selbst wenn genügend Turmsäure vorhanden ist, weil man mit der letzteren dem Kupfer Arsen und Wismut zuführt. Die bei Anwendung von Säure entstehenden Laugen enthalten nämlich viele Verunreinigungen, namentlich auch Arsen, Wismut, Antimon und Blei, nach Gibb auf 100 Tle. Kupfer 5,4 Tle. Arsen und 0,3 Tle. Wismut und werden daher in den meisten Werken besonders behandelt, weil sie ein viel unreineres Kupfer geben.

Hauptregel ist es, jede Lauge nur wenige Stunden auf dem Erze stehen zu lassen; die neun Waschungen jedes Gefäßes sollen mit dem Ein- und Aus-

räumen nur zwei Tage dauern; für je 5 Tons täglich erhaltenen Röstgutes braucht man also je einen Kasten, und außerdem noch im ganzen einige mehr zur Reserve.

Der Rückstand von der Auslaugerei wird nach einigem Abtropfen auf eine Halde gestürzt und später an Eisenhütten abgegeben. Es ist gerade dieser Rückstand, dessen Wert den nassen Kupferextraktionsprozeß in diesem Falle vorteilhafter als den trockenen macht, da man es gelernt hat, ihn als ein wertvolles Eisenerz zu behandeln, wobei es unter dem Namen „purple ore“ oder „blue billy“ geht. Seine Zusammensetzung geht aus folgenden Analysen von ziemlich typischen Proben hervor:

Eisenoxyd	90,61	95,10
Kupfer	0,15	0,18
Schwefel	0,08	0,07
Phosphor	0	—
Bleisulfat	1,46	1,29
Calciumsulfat	0,37	0,49
Natriumsulfat	0,37	0,29
Chlornatrium	0,28	—
Unlösliches	6,30	2,13
	99,62	99,55
Metallisches Eisen	63,42	66,57

Dieses Erz ist also sehr reich an Eisen, ganz frei von Phosphor und enthält sehr wenig Schwefel; sein geringer Kupfergehalt stiftet durchaus keinen Schaden. Der einzige ihm anhängende Nachteil ist der Zustand der feinen Zerteilung, in welchem es sich befindet; doch ist man dahin gekommen, es direkt in seinem pulverigen Zustande zu ein Sechstel und selbst ein Viertel in Gattierung mit anderen, stückigen Eisenerzen im Hochofen zu verhütten, mit Kalkstein als Zuschlag; man kann sowohl graues als weißes Roheisen daraus erblasen. Die größte Menge dieses Erzes wird jedoch in der Industrie des schmiedbaren Eisens, z. B. zur Fütterung (feeding) des Bodens und der Seiten von Puddelöfen, an Stelle von Frischschlacken und Roteisenstein, benutzt, wozu es sich vorzüglich eignet; ebenso auch für das Siemens-Martin-Verfahren. Seine direkte Umwandlung in Schmiedeeisen und Stahl ist im großen oft versucht, aber auf die Länge nicht mit Erfolg durchgeführt worden. Zu Oker wird es mit Leichtigkeit bei den dort durchgeführten Hüttenprozessen verwendet, wobei sein geringer Rückhalt an Kupfer noch nützlich verwendet wird; man erhält dort auf 100 Tle. Abbrände etwa 75 Tle. Extraktionsrückstände von folgender Zusammensetzung:

Eisenoxyd	79,0	Proz.
Tonerde	3,0	„
Magnesia und Alkalien	1,0	„
Kalk	2,5	„
Schwefelsäure	5,5	„
Unlöslich in Säuren	6,0	„

Das purple ore wird um so mehr geschätzt, je freier es von kieseliger Gangart ist, und aus diesem Grunde wird das von spanischen und portugiesischen Kiesen stammende dem aus Norwegen kommenden vorgezogen.

Nach Clemmer (Min. Ind. 9, 289) wird es jetzt in Amerika mittels einer gewöhnlichen Ziegelpresse zu Briketts geformt (es wird nicht angegeben, durch welches Bindemittel; vermutlich mit Kalk), die in Öfen mit abwärts gerichtetem Zuge gebrannt werden. Diese Briketts enthalten unter 0,25 Proz. Schwefel und werden von Hochofenbesitzern gern gekauft. Wenn aller Schwefel entfernt werden soll, so muß man die Briketts bei sehr hoher Temperatur 4 bis 5 Tage lang brennen und fast zum Schmelzen bringen.

Vergl. S. 1014 die verschiedenen für Brikettierung von Kiesabbrand vorgeschlagenen Methoden, die natürlich sämtlich auch für purple ore passen.

Das im Schwefelkies enthaltene Blei tritt in den Abbränden als Sulfat auf. Ein Teil davon wird in den Auslaugeflüssigkeiten als Schlamm mitgeführt und durch Sedimentieren entfernt; dieser Bleischlamm enthält etwas Gold. Ein anderer Teil Bleisulfat bleibt dem rückständigen Eisenoxyd beigemengt, dessen Verwertung im Hochofen es nur benachteiligen kann. Schaffner (Fischers Jahresber. 1880, S. 136) beseitigt und verwertet das Blei in folgender einfacher und billiger Weise. Nachdem das Erz wie gewöhnlich chlorierend geröstet und ausgelaugt worden ist, wodurch auch die löslichen schwefelsauren Salze entfernt werden, gibt man auf die Auslaugerückstände eine Chlorcalciumlösung (beim Weldon-Prozesse in großer Menge als Nebenprodukt gewonnen) von 6 bis 8° B., auf etwa 40° erwärmt, und säuert mit Salzsäure an. Unter diesen Bedingungen entsteht sofort durch Wechselzersetzung Gips und Chlorblei, welche in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben. Man läßt die Lauge ab und über metallisches Eisen fließen, wodurch das Blei metallisch gefällt wird. Nach dem Auswaschen ist das Eisenerz ganz frei von Bleisulfat. Zugleich entfernt die Behandlung mit Chlorcalcium die letzten Spuren von Kupfer und Silber aus dem Erze, da sowohl Kupferchlorür als Chlorsilber in der Chlorcalciumlauge löslich sind; sie werden gleichzeitig mit dem Blei ausgefällt. Übrigens ist das Blei in einer mit Salzsäure angesäuerter Lösung von $PbCl_2$ in $CaCl_2$ mit Schwefelwasserstoff kaum nachzuweisen.

Wo man das Kupfer mit schwammförmigen Eisen fällt, wird ein Teil des purple ore zur Darstellung des letzteren verwendet.

Die Kupferlaugen.

Die Wirkung des Auslaugens geht am besten aus folgender Tabelle von Gibb hervor, welche zugleich den großen Unterschied zwischen den durch Handarbeit betriebenen und den mechanischen Röstöfen erweist:

	Mechanischer Ofen		Handofen	
		Proz. Cu		Proz. Cu
Löslich in Wasser:				
Kupferchlorid	4,16	1,96	3,81	1,82
Kupferchlorür	0	—	0,19	0,12
Kupfersulfat	1,83	0,81	0	—
Ferrosulfat	0,15	—	0	—
Ferrisulfat	0,75	—	0	—
Zinksulfat	2,01	—	1,95	—
Calciumsulfat	1,29	—	1,39	—
Natriumsulfat	9,17	—	11,13	—
Natriumchlorid	0	—	2,64	—
Löslich in verdünnter Salzsäure:				
Kupferoxyd	0,015	0,01	0,33	0,21
Kupferchlorür	0,225	0,18	1,01	0,81
Bleisulfat und Eisenoxyd	nicht best.	—	nicht best.	—
Rückstand (durch Differenz) „Purple ore“	80,40	0,08	77,55	0,11
	100,00	3,04	100,00	3,07

Die Zusammensetzung der Kupferlauge ist nach Gibb im Grammen per Liter:

von Handöfen		von mechanischen Öfen	
Natriumsulfat	144,1	Natriumsulfat	110,9
Natriumchlorid	63,9	Natriumchlorid	4,1
Chlor in Verbindung mit Schwermetallen	67,1	Kupferchlorid	53,2
Kupfer	53,0	Kupferchlorür	0,8
Zink	6,9	Zinksulfat	10,1
Blei	0,6	Bleisulfat	0,8
Eisen	0,5	Ferrosulfat	4,3
Calcium	0,7	Calciumsulfat	5,0
Silber	0,047	Silber	nicht best.

Zu Oker wurde früher der Prozeß folgendermaßen geführt[1]). Man laugte das Röstgut in Posten von je 5 Tons, und zwar zuerst mit der sogenannten

[1]) Diese Beschreibung habe ich stehen lassen, da sie in analogen Fällen von Nutzen sein kann, obwohl man das Verfahren jetzt (1902) in Oker eingestellt hat, weil der Charakter der Kupfererze sich so verändert hat, daß man sie nicht mehr durch das nasse Extraktionsverfahren behandeln kann.

Endlauge, welche sich im Verlaufe des Prozesses immer wieder regeneriert, aus. 100 Tle. der letzteren von 1,145 Vol.-Gew. = 18° B. enthielten:

Cu	Pb	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO	MnO	CoO + NiO
0,015	Spur	2,14	0,15	0,11	0,06	0,31	0,01

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Trockensubstanz im ganzen
0,12	0,52	2,61	2,56	5,89	Spur	14,495 Proz.

Diese Laugen, welche durch die Hebung mittels Injektors bereits auf etwa 50° erwärmt sind, erhitzen sich, sobald sie mit dem Röstgute in Berührung kommen, durch Auflösung der wasserfreien Salze [jedenfalls auch durch die Hitze des Röstgutes selbst] bis nahe zum Siedepunkte und befördern dadurch den Auslaugeprozeß. Wenn das Röstgut von der Endlauge vollständig durchdrungen ist, öffnet man den Abflußhahn und läßt so lange frische Endlauge zufließen, als die unten abfließende Kupferlauge noch eine blaue Färbung zeigt. Diese erste Periode dauert 4 bis 5 Stunden und liefert eine Kupferlauge von 1,355 Vol.-Gew. = 38° B. und von folgender Zusammensetzung:

Cu	Pb	Ag	Bi	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	CoO + NiO
3,71	0,01	0,005	Spur	0,29	4,97	0,58	0,04

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Summa der Trockensubstanz
Spur	0,27	10,60	12,56	8,95	0,32	42,305 Proz.

Nachdem die erste Laugung beendet ist, läßt man die in den Kokstürmen gewonnene, vorher mit Dampf zum Sieden erhitzte, verdünnte Salzsäure in die Laugekästen fließen und 24 Stunden darin wirken, zieht sie dann ab und läßt noch eine dritte Laugung mit verdünnter Schwefelsäure folgen, wofür man auf 5 Tons Erz 125 kg Kammersäure von 50° B. (53° D.), auf 8° B. (6° D.) verdünnt, und vor Anwendung zum Sieden erhitzt, gebraucht; diese läßt man zwei Tage in Berührung mit dem Erze, jedenfalls so lange, bis die entstandene Kupferlauge neutral reagiert.

Ihre Analyse zeigte:

Cu	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	Co + Ni	CaO	MgO	Alkalien
0,58	2,13	0,06	0,12	0,02	0,07	0,04	0,62

Cl	CO_2	Summa der Trockensubstanz
0,13	2,39	6,160 Proz.

Die ersten kupferhaltigen Laugen enthalten den größten Teil des Silbers, und man hält sie deshalb von den später entstandenen Laugen, die ein scheidewürdiges Kupfer nicht mehr ergeben, getrennt.

Das Kupferchlorid löst sich natürlich in der Endlauge sehr leicht; auch das Kupferchlorür wird bei Gegenwart von Chloralkalien in der Wärme ohne Schwierigkeit gelöst; das Kupferoxyd endlich soll durch das Eisenchlorür der Endlaugen in Chlorür und Chlorid umgesetzt und dadurch löslich werden ($2\,FeCl_2 + 3\,CuO = Fe_2O_3 + Cu_2Cl_2 + CuCl_2$); aber dies könnte nur durch innige, auf mechanischem Wege bewirkte Vermischung der Endlauge mit dem Röstgute geschehen und man zieht es deshalb vor, nur etwa 75 bis 80 Proz. des Kupfers mit der Endlauge zu lösen und den Rest durch eine Nachlaugung

mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen. Man vermißt übrigens in der Abhandlung von Bräuning eine Angabe darüber, wie man der Anhäufung von Verunreinigungen in der Endlauge vorbeugt; es wird jedenfalls nur ein Teil derselben verwendet und ein anderer weglaufen gelassen, so daß stets partielle Erneuerung stattfindet.

Glendinning (Engl. Pat. Nr. 8602, 1885) verwandelt das in den Laugen enthaltene Kupferchlorür in Chlorid, indem er Luft einbläst, wobei wenigstens 2 Mol. freie HCl auf 1 Mol. Salz und nicht unter 3 Mol. $FeCl_2$ auf 2 Cu_2Cl_2 vorhanden sein müssen. [Es ist nicht klar, warum dies geschieht, da dann doch mehr Eisen zur Ausfällung verwendet werden muß.] Wenn Arsen zugegen ist, soll man den Überschuß von freier Salzsäure durch Alkali der Kupferoxyd wegnehmen; dann wird beim Durchleiten der Luft das meiste Arsen in Verbindung mit Eisenoxyd niederfallen.

Rawson (Chem. News **49**, 161) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Kupferchlorür durch Chamäleon.

Fällung des Kupfers aus den Laugen.

Es geht dieser Fällung zuweilen noch eine besondere Behandlung zur Gewinnung des Silbers voraus, welche jedoch erst am Schlusse beschrieben werden soll. Die Fällung des Kupfers geschieht jetzt überall durch metallisches Eisen, nachdem die sehr sinnreiche Methode von Gibb wieder aufgegeben worden ist. Es soll deshalb in Bezug auf die letztere auf meine ausführliche Beschreibung in Dingl. polyt. Journ. **204**, 308 (Wagners Jahresber. f. 1872, S. 183) verwiesen und hier das Prinzip nur mit wenigen Worten angedeutet werden. Das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, welcher in einem späteren Stadium des Prozesses erhalten wird; der Niederschlag von Schwefelkupfer wurde in einer Filterpresse gewaschen, gepreßt und in Flammöfen in gewöhnlicher Weise wie ein reicher Stein verschmolzen. Die saure Mutterlauge, welche das sämtliche Glaubersalz enthielt, wurde in einem Ofen zur Trocknis verdampft, mit Kohlenklein gemischt und in einem anderen Ofen reduziert, wobei eine Schmelze mit 34,86 Proz. Schwefelnatrium und 2,40 Proz. Natriumkarbonat entstand (genaue Analyse a. a. O.). Diese wurde mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung in systematischer Weise mit unreiner, durch Verbrennung von Koks erhaltener Kohlensäure behandelt und dabei einerseits Schwefelwasserstoff ausgetrieben, welcher eben zur Fällung des Kupfers im ersten Stadium des Prozesses diente, und zweitens eine Lösung von Natriumkarbonat erhalten, welche nach dem Eindampfen und Calcinieren als Soda in den Handel ging. Es ließ sich das ganze Verfahren jedoch nur auf die Laugen anwenden, welche durch die mechanischen Röstöfen, also mit einem Minimum von Kochsalzzusatz, erhalten waren, denn bei den gewöhnlichen Laugen würde auf 4 Tle. Natriumsulfat 1 NaCl kommen, und dieses Gemisch eine viel zu geringhaltige Soda geben. Dieses sehr geistreiche und in seinen Einzelheiten genau durchgearbeitete Verfahren war längere Zeit in den Bede Metal Works im größten Maßstabe in Ausführung, ist aber doch wieder aufgegeben worden,

teils weil die Kohlensäure zu teuer war, teils weil sich keine Ofensohle konstruieren ließ, welche den sauren Laugen auf längere Zeit hätte Widerstand leisten können, teils weil die Qualität der erhaltenen Soda zu ungleich war, und endlich weil man das Kupfer nur als Sulfid erhielt und also mit größeren Kosten verschmelzen mußte als bei der Eisenfällung.

Zu dieser letzteren verwendet man entweder Schmiedeeisen, oder Gußeisen (beide natürlich als Bruch) oder aus dem Rückstande reduziertes „schwammförmiges" Eisen. Abgesehen von dem letzteren, ist das dünnste Bandeisen am besten, und so werden z. B. die Bänder von Baumwollen- und Espartoballen dazu gern genommen. Doch fällt bei leichtem Brucheisen, welches nie so rein ist als schweres, auch das reduzierte Kupfer unreiner aus (vergl. unten). Die Fällung geschieht dann in hölzernen Kästen genau von derselben Art, wie sie zum Auslaugen gebraucht werden, mit Dampfleitung versehen. Sie werden mit dem Brucheisen gefüllt, Kupferlauge wird darauf gebracht und Dampf eingelassen; die Erwärmung wird fortgesetzt, bis eine durch Einhalten eines blanken Eisenstreifens angestellte Probe zeigt, daß alles Kupfer gefällt ist. Zu Oker erhitzt man je nach dem Konzentrationsgrade der Laugen zwei- bis dreimal zum Sieden, ehe sämtliches Kupfer ausgefällt ist; der Prozeß dauert ein bis drei Tage und man rechnet einen Eisenverbrauch vom gleichen Gewichte wie das erhaltene Kupfer, wonach ein großer Teil des letzteren als Chlorür in Lösung gewesen sein muß. Alle vier Wochen wird das Zementkupfer aus den Fällgefäßen entfernt und abgewaschen.

Nach der Fällung läßt man in einigen Fabriken die Laugen durch ein Haarfilter abfließen, um das fein verteilte Kupfer zurückzuhalten; das Kupfer wird dann von dem rückständigen Eisen durch Abspritzen mit einem Wasserstrahle, nötigenfalls durch ein Schwenksieb, Bürsten u. s. w. abgewaschen und in Sammelkästen absitzen gelassen. In anderen Hütten wendet man eine viel zweckmäßigere Einrichtung an, nämlich runde Bottiche mit hölzernem Rührwerk, in deren oberem Teile durch Latten ein ringförmiger Raum für das Brucheisen abgesondert ist; das Umrühren der Flüssigkeit bewirkt dann, daß erstens jeder Teil der Flüssigkeit viel schneller in Berührung mit dem Eisen kommt und daher die Entkupferung viel schneller stattfindet als bei der oben erwähnten Methode; zweitens aber wird auch das ausgeschiedene Kupfer gleich von dem Eisen abgewaschen, kann mit der entkupferten Lauge in besondere Klärbottiche abgelassen, und der Prozeß in dem Fällbottich nach Nachfüllung von etwas Eisen sofort ohne Unterbrechung wieder in Gang gesetzt werden.

Ein kontinuierlich wirkender Kupferfällapparat, welcher aber in der Praxis für den hier vorliegenden Zweck noch nicht gebraucht zu werden scheint, ist von Hauch konstruiert worden (Dingl. polyt. Journ. **223**, 286). Er besteht aus einem um seine horizontale Achse rotierenden Fasse, welches innen mit Leisten versehen und mit Eisenbohrspänen angefüllt ist; Kupferlauge wird eingelassen und wegen der Rotation des Fasses ziemlich schnell entkupfert, wobei zugleich das Kupfer immer vom Eisen abgespült wird. Durch Kombination mehrerer Fässer mit systematischem Einfließen der Lauge in das am längsten in Arbeit stehende kann man es dahin bringen, einen kontinuierlichen Zufluß von Kupfer-

laugen und kontinuierlichen Abfluß von entkupferten, das Kupfer in Suspension haltenden Laugen zu bewirken. (Abbildung und genaue Beschreibung a. a. O.)

Ein anderer kontinuierlicher Kupferfällungsapparat rührt von Kerpely her (Wagners Jahresbericht 1877, S. 165).

Am schnellsten geht der Fällungsprozeß vor sich bei Anwendung von „schwammförmigem“ Eisen, welche namentlich auf den Bede Metal Works geschieht. Das zu seiner Darstellung angewendete Verfahren ist von dem Verfasser in Dingl. polyt. Journ. **219**, 325 (Wagners Jahresber. f. 1876, S. 177) beschrieben und der dabei benutzte Ofen abgebildet worden. Das betreffende Produkt wird immer dargestellt durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohle bei so niedriger Temperatur, daß das Eisen nicht karburieren und nicht schmelzen kann, sondern im fein verteilten Zustande, als „Schwamm“, bleibt. Diese Methode, welche in der Metallurgie des Eisens und Stahles vielleicht eine große Rolle zu spielen bestimmt ist (hierher gehören besonders die Versuche von C. W. Siemens), ist in England schon seit 1837 in Angriff genommen worden; für Präzipitation von Kupfer, aber nur auf trockenem Wege, haben es Bronac und Deherrypon 1859 angewendet, und auch für die nasse Kupferextraktion führte Gossage noch in demselben Jahre die Anwendung des Eisenschwammes ein, auf welche dann Aas 1861 und

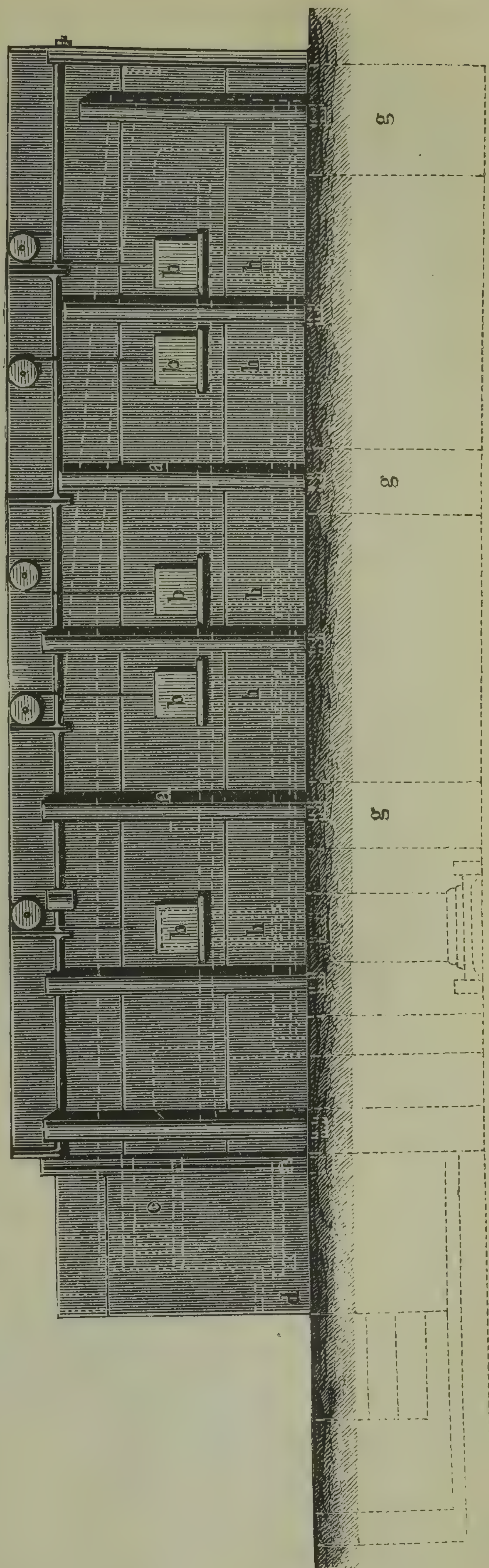
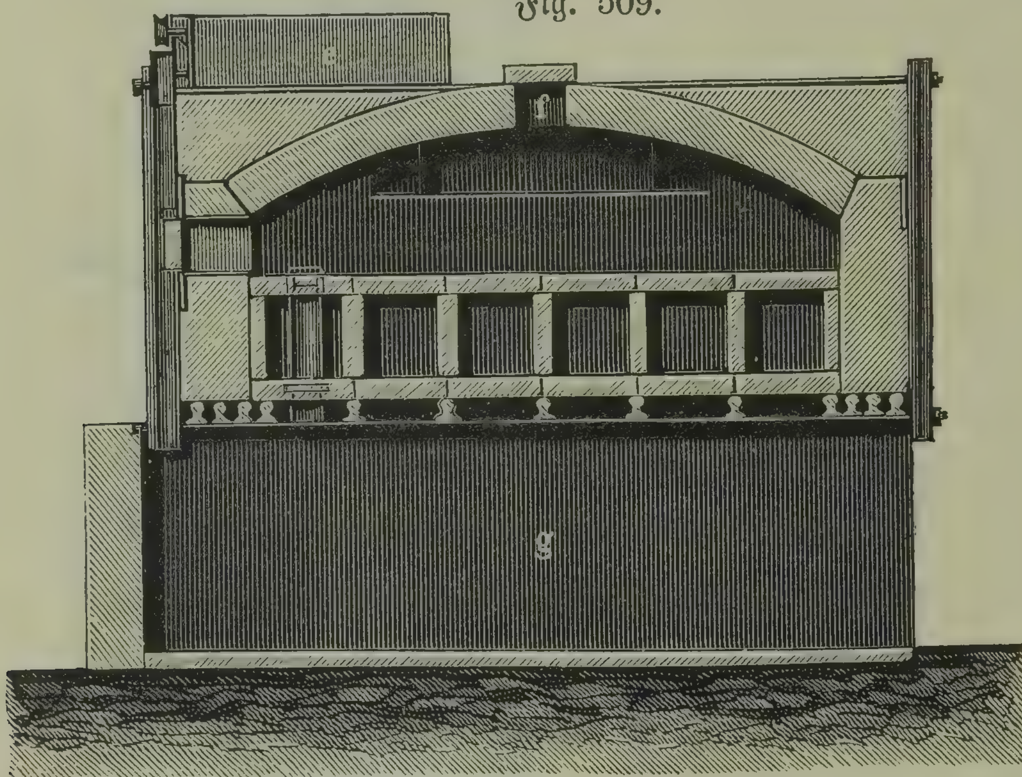


Fig. 508.

Bischof 1862 noch einmal Patente nahmen. Am angeführten Orte sind verschiedene vorgeschlagene Ofenkonstruktionen beschrieben worden.

In der Praxis der Kupferextraktion wird nur eine einzige Art Ofen zur Darstellung des zum Fällen dienenden Eisens angewendet. Dies ist ein Flammofen von der Art, daß die Feuergase, nachdem sie direkt über die Beschickung gegangen sind, unter der Herdsohle wieder zurückkehren und dieselbe indirekt heizen. Die Figuren 508 bis 510 zeigen die Konstruktion des Ofens in allen wesentlichen Einzelheiten. Die Gesamtlänge des Ofens ist 8,753 m in der vorliegenden Zeichnung, kann aber bis 19 m genommen werden. Die Arbeitssohle ist 6,695 bis 7 m lang und 2,438 m breit; sie ist durch niedrige, 229 mm hohe Mauern *a a* in drei Abteilungen geteilt, welche auf der einen Seite je zwei Arbeitstüren *b b* haben (oder auch die der Feuerbrücke nächste Abteilung nur eine Tür). Jede Abteilung wird für sich bestellt und fertig gemacht;

Fig. 509.



ein Hinüberschaffen von einer in die andere findet nicht statt. Die gußeisernen Arbeitstüren müssen luftdicht schließen, zu welchem Zwecke sie in Nuten laufen; ganz dasselbe ist der Fall mit der Feuertür. Der Feuerraum ist darauf eingerichtet, eine reduzierende Flamme zu erzeugen; die Rostfläche ist 1,219 m × 0,914 m und die Träger *d* sind 1,016 m, neuerdings sogar 1,422 m, unter der Feuerbrücke angebracht, so daß man eine sehr tiefe Schicht des Brennmaterials erhält, welche es nicht gestattet, daß freier Sauerstoff in das Innere des Ofens gelangt. Die Ofensohle wird von Schamotteplatten gebildet, von 102 mm Dicke und mit ineinander gefalzten Rändern; sie ruhen teilweise auf Mauern, welche zugleich die Wände der unteren Zugkanäle bilden, teilweise auf Eisenschienen. Die Flamme, welche durch die unteren Züge gestrichen ist, steigt dann in einem senkrechten Schachte entlang der Feuerbrücke hinab, und von dort geht sie nach dem Schornsteine. Ein Register von feuerfestem Tone befindet sich in dem abgehenden Zuge; es muß jedesmal geschlossen werden, ehe eine Arbeits- oder Feuertür geöffnet wird. Über das 229 mm dicke Ofengewölbe

erstreckt sich eine flache gußeiserne Schale *e*, welche von kurzen Säulchen und Trägern unterstützt wird. Sie dient dazu, das Erz zu trocknen und mit Kohle zu mischen; die Mischung wird von dort nach dem Innern des Ofens eingebracht, zu welchem Zwecke gußeiserne Röhren *f*, 152 mm im Durchmesser, durch das Gewölbe hindurch geführt sind. Der ganze Ofen ruht auf Mauerpfeilern *g*, und die Hüttensohle auf der Arbeitsseite muß hinreichend über derjenigen auf der Abfuhrseite erhöht sein, damit man auf der letzteren die Entleerungskästen zwischen den Tragpfeilern unter den Ofen selbst schieben kann. Die Entleerung erfolgt durch eiserne (152 mm weite) Röhren *h*, welche gerade vor den Arbeitstüren in jeder Ofenabteilung von der Ofensohle durch die Züge durch nach unten hin gehen. Die Entleerungskästen, Fig. 511 und 512 (a. f. S.), sind von Eisen, von rektangulärem Querschnitt und sich nach oben verjüngend. Der Deckel *a* ist fest und hat in seiner Mitte eine 152 mm weite Öffnung mit aufstehender Flansche *b*, durch welche der Kasten mit der Entleerungsröhre verbunden wird. Der Boden des Kastens ist beweglich und dreht sich an der einen Seite um Angeln *c*, während die andere mit Bolzen und Vorsteckern zur Befestigung versehen ist. Die Öffnung im Deckel ist durch eine gußeiserne Platte leicht verschließbar. Das Ganze

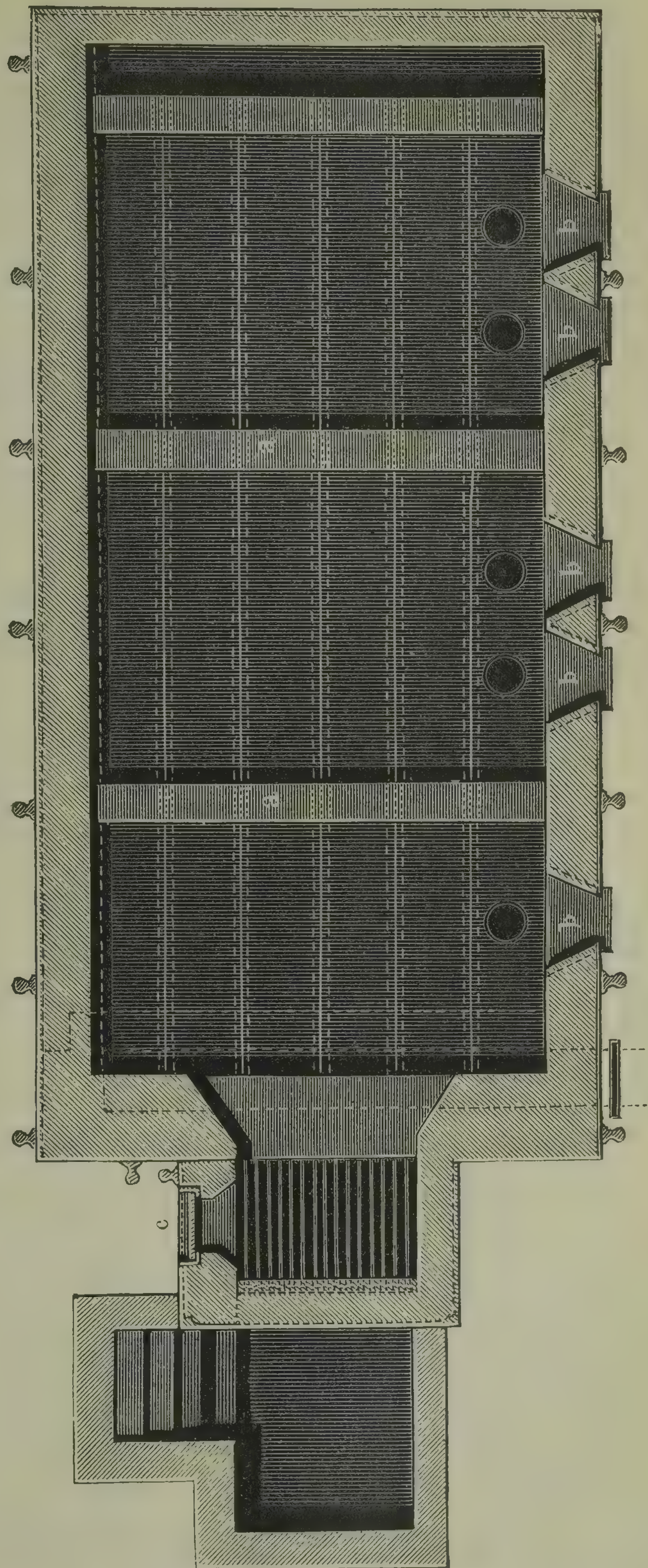


Fig. 510.

läuft auf vier Rädern derart, daß sie die Bewegung des Bodens nicht hindern. Der Inhalt jedes Kastens ist 0,340 cbm.

Wenn der Ofen hellrotglühend ist, kann er beschickt werden. Die Beschickung besteht für jede Abteilung aus 1016 kg trockenem „purple ore“ (von der Kupferextraktion zurückbleibendes, mehr oder weniger unreines Eisenoxyd) und 305 kg Steinkohlen, welche durch ein Sieb von acht Maschen pro Linearzoll (etwa 32 Maschen pro 10 cm) hindurchgegangen ist. Wie schon oben erwähnt, geschieht die Beschickung von der gußeisernen Schale über dem Ofengewölbe aus. Die Feuer- und Arbeitstüren werden verschlossen, so daß die Luft einzig und allein durch die Kohlen auf dem Roste eintritt, wobei man dafür sorgt, daß die brennnende Masse nicht hohl wird, wodurch unverbrauchter Sauerstoff in das Ofeninnere gelangen könnte. Die Reduktionszeit in der ersten (der Feuerbrücke zunächst liegenden) Abteilung beträgt neun bis zwölf Stunden;

Fig. 511.

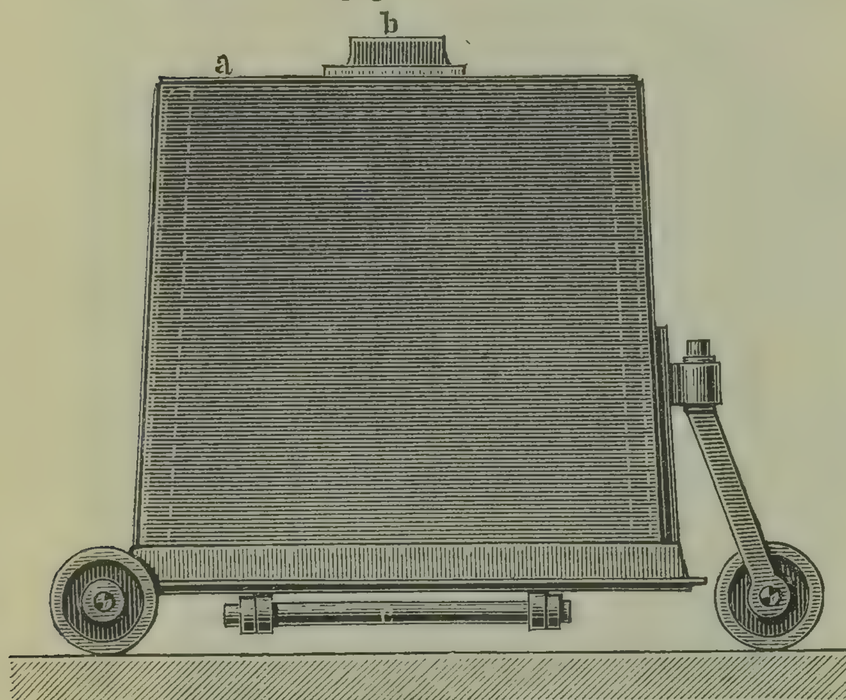
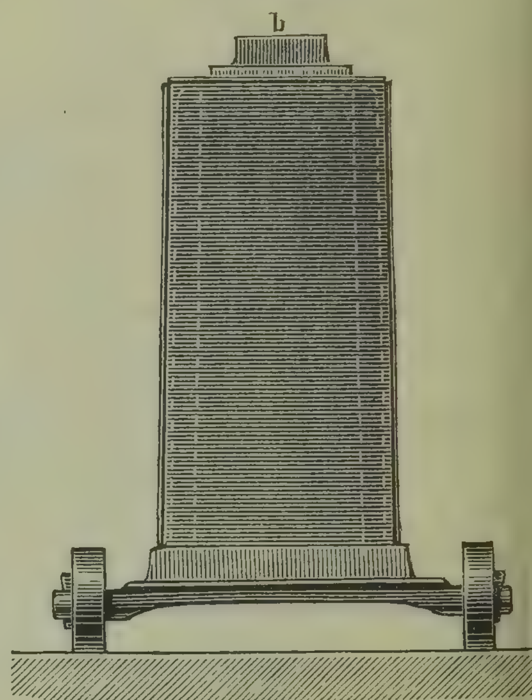


Fig. 512.



in der zweiten Abteilung 18 Stunden und in der dritten 24 Stunden. Die Dicke der Schicht auf der Ofensohle beträgt etwa 152 mm. Man muß während der Reduktionszeit jede Abteilung zwei- oder selbst dreimal umkrählen. Trotzdem man dabei den Schieber zumacht, kommt doch etwas Luft in den Ofen; aber das Umarbeiten ist ganz unvermeidlich, weil die Masse sonst zusammenbacken würde. Die oben angegebene Zeit bezieht sich auf helle Rotglut; man kann auch bei sehr schwacher Rotglut arbeiten, und das dabei gewonnene Eisen ist sogar viel besser für Kupferfällung; aber da man in diesem Falle um so viel längere Zeit zur Reduktion braucht (bis 60 Stunden), so ist es nicht vorteilhaft, in dieser Weise zu arbeiten. Bei der großen Tiefe der Feuerung braucht man nur zwei- oder dreimal alle zwölf Stunden frische Kohlen aufzuwerfen (etwa 15 Ztr. auf 20 Ztr. Erz).

Das Ende der Reduktion wird durch Probieren festgestellt. Man nimmt eine kleine Probe, bedeckt sie auf einer Eisenplatte mit einem Ziegelsteine, bis sie erkaltet ist, und probiert von dem mittleren (unoxydierten) Teile 1 g mit einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte, welche aus einer Bürette unter Um-

rühren auf den Eisenschwamm laufen gelassen wird; von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen heraus und sieht, ob er noch einen Fleck auf einer blanken Messerklinge hervorbringt oder nicht. Nach Beendigung der Reaktion in irgend einer der drei Abteilungen wird der Schieber geschlossen; zwei der Entleerungskästen werden unter den Ofen gefahren, ihre Öffnungen mit den Ausleerungsröhren durch einen eisernen Reifen und Lehmlutierung verbunden, und die Beschickung möglichst schnell von den Arbeitstüren aus in sie hinabgestürzt. Die Kästen werden dann mit dem losen Deckel verschlossen, abgefahren und 48 Stunden dem Erkalten überlassen. Sie werden darauf mit einem Kran gehoben und die Vorstecker losgeschlagen, worauf der Boden sich um die Angeln dreht und die ganze Masse des reduzierten Eisens wegen der nach oben verjüngten Form des Kastens mit Leichtigkeit herausfällt. Der Schwamm wird darauf in einem schweren Kollergange mit 1,83 m im Durchmesser haltenden Läufern fein gemahlen und durch ein Sieb mit 50 Maschen pro Linearzoll (etwa 20 pro 1 cm) gesiebt, worauf er zur Verwendung für die Kupferfällung fertig ist.

Zwei verschiedene Rohmaterialien sind für die Fabrikation des in der Kupferextraktion verwendeten Eisenschwammes vorgeschlagen worden, nämlich Pyritabbrände, so wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen, und das „purple ore“ der Kupferhütten selbst. Aus folgenden Analysen desselben Erzes in beiden Stadien geht der chemische Unterschied derselben deutlich hervor:

	Abbrände	Purple ore
Eisenoxyd	78,15	95,10
Eisen	3,76	—
Kupfer	1,55	0,18
Schwefel	3,62	0,07
Kupferoxyd	2,70	—
Zinkoxyd	0,47	—
Bleioxyd	0,84	0,96
Calciumoxyd	0,28	0,20
Natriumoxyd	—	0,13
Schwefelsäure	5,80	0,78
Arsensäure	0,25	—
Kieseliger Rückstand	1,85	2,23
	99,27	99,55

Sowohl G. Bischof als Gossage schlugen den Gebrauch der Abbrände direkt vor, auf Grund des in die Augen springenden Vorteiles, daß man dabei deren Kupfergehalt ohne die vorherige Mühe der nassen Extraktion verwertet. Leider enthalten aber die Abbrände eine merkliche Quantität Arsenik, wie aus obiger Analyse hervorgeht, und dieses Metall bleibt in dem Eisenschwamme, mischt sich dem Zementkupfer bei und verschlechtert die Qualität des schließlich daraus gewonnenen Feinkupfers ganz bedeutend. G. Bischof sagt zwar in seinem Patente von 1862, daß Arsenik und Blei sich bei der Reduktion verflüchtigen. Dies ist aber in der Tat nur mit dem Blei zum großen Teil der Fall; das Arsen existiert in den Erzen wesentlich in Form von arsensaurem

Eisen und Kupfer, welche zu beständigen Arsenmetallen reduziert werden, und in der Tat enthält das aus Abbränden gewonnene schwammförmige Eisen eine derjenigen der Abbrände selbst fast genau entsprechende Quantität Arsen. Auf der anderen Seite bleibt im „purple ore“ nur die unbedeutendste Spur Arsen zurück, und es wird jetzt ausschließlich für Eisenschwamm angewendet. Die folgende Analyse zeigt die Zusammensetzung des daraus in dem oben beschriebenen Ofen auf die beschriebene Weise gewonnenen schwammförmigen Eisens:

Eisenoxyd	8,15	Proz.
Eisenoxydul	2,40	„
Metallisches Eisen	70,40	„
Kupfer	0,24	„
Blei	0,27	„
Kohlenstoff	7,60	„
Schwefel	1,07	„
Tonerde	0,19	„
Zink	0,30	„
Kieseliger Rückstand	9,00	„
	99,62	Proz.

Nach einem späteren Patent (Engl. Pat. Nr. 8093, 1884) behandelt Bischof Eisenoxyd mit Wassergas, wie es durch Überleiten von Dampf über glühende Kohlen erhalten wird, nachdem durch Abkühlung überschüssiger Dampf daraus entfernt worden ist. Das Gas wird stark erhitzt und in den unteren Teil einer geneigten Retorte eingeleitet, in deren oberes Ende das Erz eingegeben und langsam herabgleiten gelassen wird. Unten kommt es in Berührung mit der Gasmischung und wird durch den darin enthaltenen Wasserstoff reduziert. Das schwammförmige Eisen, welches auf diesem Wege entsteht, wird in einen Behälter ausgeleert, wo es erkalten kann, ohne daß Luft zutritt. Die übrigen Gase, welche den größten Teil ihres Wasserstoffs verloren haben, sind infolge ihres Kohlenoxydgehaltes noch immer brennbar; sie treffen im oberen Teile der Retorte auf Luft, verbrennen und erhitzen dadurch das Eisenoxyd vor seiner Berührung mit Wasserstoff so weit, daß eine äußere Heizung meist unnötig ist. Die Arbeit geht bei dunkler Rotglut vor sich.

Wenn man schwammförmiges Eisen zur Kupferabscheidung anwendet, so tut man dies unter fortwährendem Umrühren. In manchen Fabriken geschieht dies durch mechanische Rührwerke, in anderen durch Handarbeit, in Gibbs Fabrik durch ein Gebläse, welches durch einen Kautschukschlauch in dem Bottich hin und her geführt wird. Am besten dürfte sich dazu ein Körtingsches Gebläse eignen. Man erhält auf diese Weise eine sehr vollkommene Mischung, und das abgeschiedene Kupfer enthält nur 1 Proz. metallisches Eisen, mit sehr großer Ersparnis an Raum, Apparaten und Arbeit gegenüber der Arbeit mit Brucheisen. Der größeren Billigkeit des Materials und der Behandlung bei Anwendung von Eisenschwamm steht freilich eine größere Verunreinigung des Kupfers durch unreduzierte Eisenoxyde und Kohlenstoff gegenüber; die Mehrzahl

der Fabriken ist daher bei dem Brucheisen stehen geblieben. Es ist dies natürlich auch eine Frage des lokalen Preises des letzteren.

Nach G. Bischof soll bei der Anwendung von schwammförmigem Eisen das Arsen erst nach einigen Stunden niedergeschlagen werden, während alles Kupfer viel früher ausgefällt und somit nicht arsenhaltig wird. Gibb dagegen behauptet, nach langjähriger Erfahrung im größten Maßstabe, daß er mit Eisen in beliebiger Form oder Kupferlösungen beliebiger Art nie die geringste Spur Arsen in Lösung gefunden habe, sobald sämtliches Kupfer ausgefällt ist.

Höpfner (Deutsch. Pat. Nr. 66 096) setzt beim Auslaugen so viel NaCl oder $CuSO_4$ zu, daß das Verhältnis $Na_2SO_4 + CuCl_2$ entsteht, und dann metallisches Kupfer, wodurch alles Kupfer als Chlorür ausfällt, mit dem Silber als metallischem Ag. Aus der Mutterlauge kann man Glaubersalz gewinnen. Es werden auch weitere Abänderungen vorgeschlagen.

Die Zusammensetzung der durch die verschiedenen Fällungsmethoden gewonnenen Kupferniederschläge geht aus folgender Tabelle von Gibb hervor:

	Niedergeschlagen mit		
	Eisenschwamm Proz.	schwerem Brucheisen Proz.	leichtem Brucheisen Proz.
Kupfer	67,50	72,50	67,50
Arsen	0,137	0,306	0,100
Silber	0,011	0,046	0,066
Blei	1,50	2,60	1,74
Eisenoxyd	5,15	4,41	7,56
Kohlenstoff	5,10	—	—
Kieselsäure	3,20	—	—

Zu Oker fand man in dem mit Schmiedeeisen gefällten und bei 100° getrockneten Zementkupfer:

Cu	77,45 Proz.	Co + Ni	0,03 Proz.
Pb	0,63 „	CaO	0,10 „
Ag	0,10 „	MgO + Alkalien	2,71 „
Bi	0,006 „		
As	0,04 „	SO_3	4,58 „
Sb	0,15 „	Cl	1,19 „
Fe_2O_3	6,72 „	Unlöslich in Säuren	0,61 „
Al_2O_3	0,99 „	Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Verlust	3,654 „
Zn	1,02 „		
Mn	0,02 „		100,000 Proz.

Zementkupfer aus Pyritabbränden, von der Wittkowitzer Hütte, zeigte nach Schneider (Fischers Jahresber. 1884, S. 162) nach dem Trocknen bei 100°:

Cu	11,30	zusammen 69,45 Cu	CuCl	0,32
Cu_2O	65,31		$FeCl_2$	0,16
Ag	0,521		$CoCl_2$	0,29
Au	Spuren		$NiCl_2$	0,07
Bi_2O_3	0,19		$AsCl_3$	1,32
Fe_2O_3	3,86		$PbSO_4$	2,19
ZnO	0,45		Na_2SO_4	3,39
As_2O_3	1,18		$CaSO_4$	5,32
P_2O_5	0,20		$MgSO_4$	0,59
			H_2O	2,98
				99,641

Dieses Produkt wird von den Hütten entweder an gewöhnliche (trocken arbeitende) Kupferhütten abgegeben oder in den naß arbeitenden Extraktionshütten selbst verschmolzen. Das aus den wässerigen Lösungen niedergeschlagene Kupfer, wenn es von dem aus den sauren Lösungen gewonnenen getrennt gehalten wurde, kann stets direkt mit Zusatz von Kalk und Schlacken auf Schwarzkupfer verschmolzen werden, während das Kupfer aus den sauren Lösungen häufig so unrein ist, daß man es unter Zusatz von rohem Erz, auch wohl von Sodarückständen und Schlacken zunächst auf einen Kupferstein schmelzen muß, welcher erst nach einem zweiten Röstschmelzen Schwarzkupfer gibt, das dann dem gewöhnlichen Flammofenraffinationsprozeß unterworfen wird. In anderen Werken aber verschmilzt man den gesamten Kupferniederschlag auf einmal und gibt ihn gleich als feuchten Brei in den Ofen. Es ist übrigens zu beachten, daß der Ofenzug leicht etwas von dem fein verteilten Zementkupfer fortreißt, und die Arbeit muß dementsprechend geführt werden. Die Schlacken davon, welche 3 bis 10 Proz. Kupfer enthalten, werden noch verwertet, indem man sie unter Zusatz von Sodarückständen (Schwefelcalcium und Calciumkarbonat) in einem runden (1 m weiten) Schachtofen mit vier Formen auf Stein schmilzt; die Masse sammelt sich in einem Vorherd, wo der Stein sich von der Schlacke trennt, und die Schlacke (ein Singulosilikat) kontinuierlich in untergestellte Wagen abfließt. Um solche Öfen, in denen mitunter das Schmelzen durch erfolgte Eisenabscheidungen erschwert oder unmöglich gemacht wird, leicht abbrechen und erneuern zu können, wird der obere Ofenschacht nebst seiner Mantelmauer von eisernen Säulen getragen, wodurch der untere eigentliche Ofenschacht bis zu einer Höhe von 1,5 bis 2 m innerhalb der Trägersäulen ganz frei steht. Der darin fallende Kupferstein enthält etwa 30 Proz. Kupfer und wird auf gewöhnlichem Wege durch Rösten, Schmelzen und Röstschmelzen verhüttet.

Die Öfen zum Verschmelzen des Kupferniederschlages, welche in den nassen Kupferhütten in England angewendet werden, sind Flammöfen von der bekannten, zu Swansea üblichen, Konstruktion (siehe z. B. Stölzels

Metallurgie S. 221). Nach dem Einschmelzen wird die Schlacke abgeschöpft, und das Kupfer in Sandformen als Schwarzkupfer, „blister copper“, abgelassen. Bei Anwendung von Eisenschwamm zur Fällung muß jedoch, weil die vorhandenen Reste von Kohle die direkte Darstellung von Schwarzkupfer hindern, die eine Hälfte des Zementkupfers in denselben Öfen calciniert werden, welche zur chlorierenden Röstung dienen. Dabei wird die Kohle verbrannt und ein Teil des Kupfers oxydiert; das Röstgut wird dann mit der anderen Hälfte des Zementkupfers gemischt und wie oben auf Schwarzkupfer verschmolzen. Dieses wird raffiniert durch Röstschmelzen zur Oxydation von Eisen, Schwefel u. s. w. mit darauf folgender Reduktion des entstandenen Kupferoxydes durch Zusatz von Holzkohle oder „Polen“ auf die bei der Kupferverhüttung übliche Art und Weise.

Das dabei produzierte Kupfer ist rein und zäh, und hat in dem englischen Kupfermarkte einen guten Namen. Seine Reinheit gegenüber dem auf trockenem Wege erschmolzenen Kupfer kann aus folgenden Analysen ersehen werden:

	Kupfer aus dem nassen Prozesse		Kupfer aus dem trockenen Prozesse	
			Marke B S.	„Tough“ (hammergar)
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Silber	0,022	0,016	0,035	0,047
Arsen	0,030	0,170	0,105	0,090
Antimon	0	Spur	0,010	Spur
Wismut	0,006	0,019	0,035	0,130
Blei	0	0,002	—	—

Die völlige Entfernung des Arsens soll gelingen nach einem Patente von Bischof (1862) durch Niederschlagung mit schwammförmigem Eisen, nach Down (Patent 1870; siehe auch Dingl. polyt. Journ. **224**, 197) durch fast vollständige Neutralisierung der Kupferlaugen mit Kalk, und darauf folgende Fällung mit Eisen, wobei die fremden Metalle in Lösung bleiben sollen (?). Gibb erklärt beide Angaben für völlig irrig (vergl. oben S. 1059); aber es ist möglich, daß bei dem Downschen Verfahren das Arsen schon vorher, nämlich bei der Neutralisation, als Eisenarseniat entfernt wird.

Statt Eisen empfahl Weldon (Engl. Pat. Nr. 5607, 1882) als billiger, das bei seinem Verfahren der Chlordarstellung und anderweitig abfallende Chlorcalcium zu verwenden, welches eine gemischte Lösung der Chloride von Kupfer und Natrium gibt, die Gips in Suspension hält. Letzteren sollte man abfiltrieren und das Kupfer dann durch Kalk ausfällen. Praktische Anwendung scheint dieser Vorschlag nicht gefunden zu haben; er ist jedenfalls zu kompliziert und teuer.

Selbstverständlich kann man das Kupfer auch durch den galvanischen

Strom niederschlagen; aber eine Beschreibung dieses Verfahrens würde hier zu weit führen.

Behandlung zur Gewinnung des Silbers.

Die kupferhaltigen Pyritabbrände enthalten nach Phillips durchschnittlich 0,0027 Proz. Silber und 0,0001 Proz. Gold. Diese Metalle gehen bei der chlorierenden Röstung in Chloride über und finden sich, wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlornatrium, das Silber größtenteils, das Gold wenigstens teilweise, in den durch Extraktion des Röstgutes erhaltenen Laugen vor. Um dies zu befördern, wird sogar von Phillips beim Auslaugen noch besonders Kochsalz zugesetzt. Die Gewinnung dieser Metalle findet jetzt in den meisten Fabriken statt, und zwar gewöhnlich nach der Methode von Claudet (1871). Diese beruht auf der Fällung des Silbers aus den Laugen durch ein in Wasser lösliches Jodid als Jodsilber, welches in Lösungen von Chloriden ganz unlöslich ist. Nur die drei ersten Laugen, welche 95 Proz. alles Silbers enthalten (vergl. oben S. 1050), werden dazu genommen; die Verdünnung der übrigen Laugen würde die Gewinnung des Silbers aus ihnen unrentabel machen. Man läßt die betreffenden Laugen, ehe sie zur Fällung mit Eisen kommen, vollkommen klären, läßt sie in einen geeichten Bottich ab und bestimmt ihren Silbergehalt genau, indem man ein abgemessenes Quantum von Lauge mit Salzsäure und einer Lösung von Bleiacetat versetzt und dann Jodkaliumlösung zusetzt. Der fallende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und mit einem aus Soda, Borax und feinstem Kohlenstaub bestehenden Flusse geschmolzen; der erhaltene Bleiregulus wird abgetrieben und aus dem Gewichte des erhaltenen Silberkorns auf das Gewicht des in den Laugen enthaltenen Silbers geschlossen. Man setzt nun der Lauge eine zur Silberfällung vollständig ausreichende Menge einer titrierten Jodkalium- (oder Jodzink-) Lösung zu, deren Verdünnung so bemessen ist, daß es ungefähr $^1/_{10}$ des Volumens der Lauge ausmacht, läßt den Niederschlag absetzen, prüft im Laboratorium, ob wirklich alles Silber gefällt ist, und läßt, wenn dieses der Fall ist, die über dem Niederschlage stehende Lauge nach gehöriger Klärung in die Kupferfällgefäße, wo sie wie andere Kupferlaugen behandelt wird. Die Menge des zur Fällung verbrauchten Jodids ist viel größer als die der Silbermenge entsprechende, da auch ein Teil des in die Lösung übergegangenen Bleies als Jodblei gefällt wird. Vermutlich wird das Silber vor dem Blei gefällt; da es aber nicht möglich ist, dem gesamten in der Lösung vorhandenen Silber das zu seiner Fällung nötige Jodid zuzuführen, bevor es auch mit Bleilösung in Berührung kommt, so erhält man einen sehr viel Blei enthaltenden Niederschlag, welcher notwendigerweise eine entsprechende Menge Fällungsmittel absorbiert. Die vorzugsweise aus Jodsilber, Jodblei und Bleisulfat (das sich bei der Abkühlung der Lauge mit niederschlägt) bestehende Fällung wäscht man gut mit Wasser aus und behandelt den feuchten Niederschlag, wenn man eine hinreichende Menge davon zusammen hat, in der Wärme mit metallischem Zink unter Zu-

satz von etwas Salzsäure. Hierdurch werden Jodsilber und Jodblei vollständig, das Bleisulfat teilweise, zersetzt und man bekommt einerseits eine Zinkjodid enthaltende Lauge, welche in einem ihrem Jodgehalte entsprechenden Verhältnisse wieder zur Fällung neuer silberhaltiger Laugen benutzt wird, andererseits einen mit Zinkstückchen vermischten Metallschwamm, welcher folgende Zusammensetzung hat:

Silber	5,95
Gold	0,06
Blei	62,28
Kupfer	0,60
Zinkoxyd	15,46
Eisenoxyd	1,50
Kalk	1,10
SO_3	7,68
Unlöslicher Rückstand	1,75
Sauerstoff und Verlust	3,62
	100,00

und an Silberhütten abgegeben wird. Gewöhnlich wird zu der silberhaltigen Kupferlauge zuerst die von der Reduktion des Jodsilbers herrührende Jodzinklösung gesetzt und der letzte Rest des Silbers erst mit Jodkaliumlösung gefällt. Ein gewisser Verlust an dem letzteren ist nicht zu vermeiden, trotz aller angewendeten Sorgfalt. Von dem in den Abbränden enthaltenen Silber gewinnt Phillips auf diesem Wege etwa zwei Drittel, von dem Golde ebenso viel; manche andere sind jedoch damit nicht zufrieden und haben das Verfahren wieder aufgegeben, wahrscheinlich weil in manchen Fällen bei der chlorierenden Röstung zu viel Kupferchlorür entsteht (seine Menge schwankt von 0 Cu_2Cl_2 auf 6,70 $CuCl_2$, bis auf 0,62 Cu_2Cl_2 gegen 3,75 $CuCl_2$), und bei dessen Gegenwart das Silber unvollständig niedergeschlagen zu werden scheint, wenn das lösliche Jodid zugesetzt wird. In der Hütte von Phillips wird ganz besondere Sorge darauf verwendet, die Bildung von Kupferchlorür zu vermeiden, und gerade deshalb ist wahrscheinlich das Claudetsche Verfahren dort erfolgreicher als anderwärts.

Eine bedeutende Verbesserung des Claudetschen Verfahrens, wenn sie sich bewährte, würde der Vorschlag vorstellen, den E. L. Mayer 1877 in England patentiert hat. Man soll nämlich die Kupferlösung mit einer Lösung von Leim und Jodkalium fällen; die Kupferlösung kann konzentriert sein und braucht nur wenige Tausendstel Prozent Silber zu enthalten. Nach Absetzen des Niederschlages setzt man zu der Lösung etwas Tannin, worauf noch ein geringer Niederschlag entsteht. Die Niederschläge werden mit verdünnter Säure gewaschen, der nämlichen, welche auch zur Lösung der Kupfererze benutzt wird, um die darin enthaltenen Kupferverbindungen zu entfernen. Dann wird der Niederschlag nach Neutralisierung der Säure mit Kalk in einer rotierenden Trommel mit Schwefelalkalien behandelt, so lange, bis alles Jod entfernt ist; die jodidhaltige Lösung wird zur Fällung neuer Silbermengen benutzt, die

zurückbleibenden Sulfide von Blei, Silber u. s. w. werden aber auf Silber verarbeitet. Der Zusatz von Leim, bezw. später Tannin, hat natürlich den Zweck, das sonst ungemein fein suspendierte und dadurch der Gewinnung zum Teil entgehende Jodsilber in einer größeren Masse gelatinösen Niederschlages einzuschließen und mit zu Boden zu reißen.

Nach Clemmer (Min. Ind. 8, 202 und 9, 289) ist das Claudetsche Verfahren in Amerika jetzt nirgends mehr in Betrieb. Man läßt das Silber und Gold im Zementkupfer, aus dem es dann wiedergewonnen wird; die Hütten, die das Kupfer auf elektrolytischem Wege raffinieren, sowie die Kupfervitriolfabrikanten bezahlen 95 Proz. des Wertes der Edelmetalle.

Ein anderes, W. Gibbs Verfahren, beruht auf der von ihm gemachten Beobachtung, daß aus einer schwach silberhaltigen Kupferlösung, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, der bei weitem größte Teil des Silbers schon mit den ersten Anteilen des Schwefelkupfers niederfällt; er unterwirft also sämtliche Kupferlaugen vor der Behandlung mit Eisenschwamm erst einer solchen partiellen Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die Kupferlaugen entstanden durch Behandlung des Produktes der chlorierenden Röstung von Pyritabbränden mit verdünnter Säure, werden in Holzkästen von 3,4 m im Quadrat und 0,92 m Höhe abgelassen und ein Strom Schwefelwasserstoff eingeblasen. Zur Erzeugung des letzteren dient Sodarückstand, welcher in Holzgefäßen von 1,8 m im Quadrat und 1,8 m Höhe auf einem falschen Boden (Bretter mit Ofenschlacken bedeckt) liegt. Aus einem höher stehenden Bottich fließt verdünnte Salzsäure unter dem Doppelboden ein und 0,6 m unter dem Deckel wieder aus, wobei ihr Zufluß so geregelt wird, daß die austretende Flüssigkeit so gut wie gar keine freie Säure mehr enthält. Die Entwickelungskästen brauchen nicht gasdicht zu sein, weil eine Luftpumpe das Gas aus ihnen beständig aussaugt und in die Fällungsbottiche bläst. Zu dem letzteren Zwecke hat das Druckrohr Ventile für jeden einzelnen Fällnngstrog, und davon ausgehend ein 76 mm weites Kautschukrohr, welches am Boden des Troges liegt, aber durch eine leichte, an seinem Ende befestigte Stange von dem Arbeiter in dem Troge hin und her bewegt wird. Bei dem großen Überschusse an Kupfer ist ein Entweichen von freiem Schwefelwasserstoff gar nicht zu bemerken. Die Fällung wird eingestellt, wenn so nahe wie möglich 6 Proz. des Kupfers als Sulfid ausgeschieden sind; man erkennt dies, indem man vor und nach der Fällung des Kupfers mit Cyankalium titriert, was von Knaben ohne alle chemische Kenntnis ausgeführt wird. Gewöhnlich dauert dies 20 Minuten. Während das ohne Abscheidung des Silbers aus den Pyriten gewonnene Kupfer im Durchschnitt 18 Unzen Silber pro Ton enthält (eine Ton enthält 32 666 ounces troy), findet man nach obiger Operation in dem späterhin durch Eisenschwamm gefällten Kupfer nur noch zwei bis drei, höchstens vier Unzen Silber pro Ton. Die gefällten 6 Proz. Kupfersulfid dagegen enthalten 200 Unzen Silber pro Ton Kupfer. Merkwürdigerweise geben die Laboratoriumsversuche, wobei das gewöhnliche, ziemlich reine, aus Schwefeleisen bereitete Schwefelwasserstoffgas angewendet wurde, lange nicht so günstige Resultate wie der Großbetrieb mit dem durch Kohlensäure und atmosphärische Luft sehr ver-

dünnten Gase aus Sodarückstand; es gelingt also zwar im großen, aber nicht im kleinen, fast sämtliches Silber schon mit den ersten 6 Proz. Kupfer niederzuschlagen, und es scheint, als ob gerade die Verdünnung des Gases die Ursache davon wäre. Der Niederschlag ist übrigens sehr voluminös, und man läßt ihn daher, um den Prozeß nicht zu sehr aufzuhalten, in den Fällungströgen nur vorläufig absitzen, zieht die klare Lauge ab (zur Fällung mit Eisen) und läßt den Schlamm in besondere Kästen laufen, wo man durch längeres Stehenlassen noch mehr klare Kupferlauge abziehen kann; er wird dann durch öfteres Dekantieren mit Wasser möglichst ausgewaschen und schließlich in einer Filterpresse ausgepreßt. Das so erhaltene feuchte Sulfid wird nun in einem Flammofen von derselben Konstruktion, wie sie zur ersten chlorierenden Röstung dienen, geröstet. Man erhält dabei etwa ein Viertel als Kupfersulfat; der Rest ist Oxyd, auch wohl Oxychlorid, und das Silber scheint nach dem Calcinieren sämtlich als Chlorid vorhanden zu sein; wenigstens ist immer mehr Chlor zu finden, als dem Silber entspricht, was sich leicht erklärt, wenn man bedenkt, daß ein so voluminöser Niederschlag, wie der oben beschriebene, sich im großen nie vollkommen auswaschen und von Salzsäure oder Chloriden befreien läßt.

Das Röstgut wurde früher auf Kupfervitriol verarbeitet, indem man es mit Schwefelsäure behandelte, wobei das Silber vollständig im Rückstande blieb; dieser Rückstand enthielt dann 600 Unzen Silber pro Ton. Weil aber Kupfervitriol damals nur sehr schwer und zu schlechten Preisen verkäuflich war, so ging Gibb zu einem komplizierteren Verfahren über. Das calcinierte Produkt wird erst zu einem groben Pulver gemahlen, mit Wasser ausgewaschen und die Kupfersulfatlösung, welche höchstens eine Unze Silber pro Ton Kupfer enthält, wie gewöhnlich mit Eisenschwamm gefällt. Der von Kupfervitriol befreite Rückstand (größtenteils Kupferoxyd) wird dann in schwach konischen Holzbottichen auf eine Filtrierschicht von Stroh und Heidekraut gelegt und mit heißer gesättigter Kochsalzlauge systematisch ausgezogen; er enthält nach dieser Behandlung nur noch drei bis vier Unzen Silber pro Ton Kupfer, was man vernachlässigen kann, und wird in den gewöhnlichen Schmelzöfen verhüttet. Die Kochsalzlauge nimmt so gut wie sämtliches Silber als Chlorid auf, enthält aber, trotz des vorherigen Auswaschens mit Wasser, immer noch Kupferchlorid, vermutlich durch lösende Einwirkung des Kochsalzes auf Kupferoxychlorid. Diesem unvermeidlichen Kupferchloridgehalte schreibt es Gibb zu, daß die einfachst scheinende Methode zur Abscheidung des Silbers aus der Lauge, die Fällung durch metallisches Kupfer als zu zeitraubend aufgegeben werden mußte; es bildete sich jedenfalls zu viel Kupferchlorür. Man fällt also statt dessen die Lösung mit Kalkmilch, welche alle Metalle niederschlägt, und behandelt den Niederschlag (nach dem Auswaschen des Chlorcalciums durch Wasser) mit verdünnter Schwefelsäure, welche das Kupfer auflöst, und nach dessen Auswaschen einen Rückstand von 9 Proz. Silbergehalt (als Chlorsilber), im Werte von 14 100 Mark pro Ton zurückläßt; dieser wird dann an Silberschmelzereien in Birmingham abgegeben. Das Produkt besteht außer dem Chlorsilber wesentlich aus den Sulfaten von Kalk und Bleioxyd; es enthält bis 30 Proz. Blei,

welches, ebenfalls aus den Pyriten stammend, zugleich mit dem Silber durch die verschiedenen oben genannten Prozesse geht und sich mit ihm zugleich immer mehr konzentriert. Seine genaue Zusammensetzung ist:

Silber	8,77
Bleioxyd	28,66
Kupferoxyd	3,75
Eisenoxyd	2,61
Kalk	13,67
Schwefelsäure (SO_3)	31,72
Chlor	4,70
Wasser	4,20
Unlöslicher Rückstand	1,40
	99,48

Die Ausführung der beschriebenen Prozesse ist nicht so schwierig, als es den Anschein hat, weil sämtliche gewonnenen Kupferlaugen einfach in den allgemeinen Fabrikprozeß eingehen, und die zu behandelnden Volumina sich immer mehr und schließlich auf ein sehr kleines Maß reduzieren. — Aus einer Ton Pyritabbränden erhält man auf diese Weise etwa eine halbe Unze Silber im Werte von 2,50 Mark bei höchstens 0,75 Mark Unkosten, entsprechend einem Reingewinne von 1,75 Mark für 1000 kg Abbrände.

Zu Oker versuchte man, nach Bräuning, nach ganz analogem Prinzip das Silber durch partielle Ausfällung mit Schwefelnatrium zu gewinnen. In der früher von Gibb dirigierten Fabrik ist man übrigens später zu dem Claudetschen Verfahren übergegangen.

Eine neue Entsilberungsmethode ist 1875 von Chadwick und Jardine patentiert worden und wurde in Hendersons Fabrik zu Irvine ausgeübt. Man verdünnt dort die Kupferlaugen auf 1,100 bis 1,25 Volumgewicht und setzt eine sehr schwache Lösung von Bleizucker dazu, welche allem vorhandenen Silber, Arsen, Antimon und Wismut zusammen äquivalent ist, weniger dem schon im Pyrit enthaltenen Blei. Gewöhnlich braucht man per Ton etwa 230 g braunen Bleizucker. Beim Umrühren damit erhält man einen hellgelben Niederschlag, bestehend aus 53 Proz. Bleisulfat, 5 bis 6 Proz. Silbersulfat und 3 Unzen feinen Goldes auf die Tonne des Niederschlages (etwa $^1/_{100}$ Proz.). Nach gutem Waschen kann man daraus das Gold und Silber durch Schmelzen und Raffinieren in gewöhnlicher Weise gewinnen. Außer der Gewinnung der edlen Metalle hat man noch den Vorteil, ein von Arsen, Antimon und Wismut freies Kupfer zu erhalten.

Nach einem Patente von Snelus (1875) soll man in die Lösung der Kupferlaugen von der chlorierenden Röstung vermittelst eines Gebläses fein verteilten Eisenstaub einblasen, und zwar gerade hinreichend, um 19 Proz. alles vorhandenen Kupfers zu fällen; dieses soll dann 80 Proz. alles Silbers, welches in Lösung vorhanden war, mit niederreißen.

Nach Phillips (Engl. Pat. Nr. 3923, vom 24. Nov. 1877) wird der Kupferniederschlag mit Kochsalz und Soda gemischt, mit etwas Wasser an-

gefeuchtet, zu Brei gemahlen, getrocknet und mit Flammenfeuer unter Umrühren geröstet, bis alles Kupfer in CuO und das Silber in AgCl übergegangen ist. Die Verflüchtigung von Kupfer- und Silbersalzen wird durch das zugesetzte Alkalisalz verhindert. Der gerösteten Masse wird das Chlorsilber durch Auslaugen mit heißer Kochsalzlösung oder auf anderem Wege entzogen.

Thilo (Chem. Zeit. 1886, S. 822) gibt besondere Vorschriften für die Bestimmung der kleinen im Pyrit enthaltenen Silbermengen (0,003 bis 0,008 Proz.).

Verwertung des Natriumsulfates, Eisens u. s. w. aus den Mutterlaugen von der Kupferfällung.

Wie dies nach Gibb und Gelstharpe geschehen sollte, ist schon oben (S. 1051) kurz berührt worden. Bis jetzt läuft überall die saure Mutterlauge in die Flüsse, und das darin enthaltene Glaubersalz geht verloren. Es wurde jedoch in einer großen Hütte eine Zeitlang folgendes Verfahren zu seiner Verwertung eingeschlagen, bei welchem auch Eisenoxyd im Zustande solcher Feinheit und Reinheit gewonnen wurde, daß es der besten Eisenmennige gleich kam und auch im großen als solche verkauft wurde. Das Sulfat wurde in feinkörniger Form und ebenfalls im Zustande sehr großer Reinheit gewonnen, nämlich nur $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Proz. Kochsalz und nie eine Spur Eisen enthaltend; es wurde auch faktisch zur Glasfabrikation verwendet. Das Verfahren war folgendes:

Die saure Mutterlauge von der Kupferfällung wurde in einem Ofen mit Ziegelsohle zur Trockne eingedampft, die resultierende Masse, welche aus Natriumsulfat, Natriumchlorid und Eisensalzen bestand, in einem anderen Ofen schwach geglüht und unter aufrechten Mühlsteinen sehr fein gemahlen; die Masse wurde darauf in einem Muffelofen ganz derselben Art, wie sie zum chlorierenden Rösten angewendet werden, sorgfältig calciniert, bis sämtliche Eisensalze auf die höhere Oxydationsstufe gebracht waren. Nach dem Calcinieren wurde das Produkt in einem mit Rührwerk versehenen Cylinder mit Hilfe von Dampf in Wasser gelöst und die Lösung dem Klären überlassen; das Eisenoxyd setzte sich ab und bedurfte nur des Auswaschens, um reine Eisenmennige darzustellen und in den Handel zu gehen.

Die Lösung (wesentlich Na_2SO_4 und NaCl haltend) wurde in Dampfpfannen konzentriert. Diese waren cylindrisch, 3,05 m im Durchmesser, 1,83 m hoch, geheizt durch Dampf von 40 Pfd. (2,72 Atm.) Überdruck, welcher in einer in fünf oder sechs Windungen um den Umfang der Pfannen herumgehenden und 51 oder 76 mm von derselben abstehenden Schlange zirkulierte. Das beim Konzentrieren sich abscheidende Salz wurde durch ein Rührwerk gehindert, sich an dem Boden und den Seiten der Pfanne und um die Schlange herum in Krusten abzusetzen. Das Rührwerk bestand aus einer stehenden, in einem Zapfenlager am Boden der Pfanne rotierenden Welle mit sechs horizontalen Armen. Die Konzentration wurde bis auf 1,37 bis 1,40 spez. Gew.

der Flüssigkeit, je nach deren Zusammensetzung, fortgesetzt; es fand sich dann, daß fast sämtliches Sulfat ausgeschieden war; die Flüssigkeit mit dem suspendierten Salze wurde in einen Abtropfkasten mit falschem Siebboden abgelassen, das Salz mit etwas kochendem Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, und dann in einem Ofen getrocknet, wobei es ein Produkt von oben angegebener Reinheit ergab.

Dieses Verfahren, welches augenscheinlich ziemlich erheblichen Aufwand an Kohle erfordert, machte sich natürlich nicht bezahlt, als später der Preis der Kohlen höher stieg, und wurde deshalb aufgegeben. Es ist zur Zeit auch noch nicht wieder aufgenommen worden, dürfte aber Beachtung für solche Fälle verdienen, wo Brennmaterial billig und reines Sulfat und Eisenmennige wertvoll sind. Übrigens dürfte gerade der erste, mit Gibbs Verfahren gemeinschaftliche Schritt, nämlich das Abdampfen der sauren Laugen in einem Ofen mit Ziegelsohle, meiner Absicht nach zu den technisch schwierigsten Aufgaben gehören, deren Überwindung durch eine verbesserte Konstruktion der Ofensohlen ein großes Desideratum darstellt.

Ellis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 613) will die Konzentration der Laugen durch Hitze nur teilweise vornehmen und dann die Kristallisation von Glaubersalz durch Abkühlung bewirken. Augenscheinlich war dieses Verfahren damals nur in kleinem Maßstabe probiert worden.

E. de Cuyper (Deutsch. Pat. Nr. 53 261 und 54 131) kühlt die Laugen auf 3° unter Null ab, wobei das Natriumsulfat vollkommen auskristallisiert, während die Chloride (von Eisen, Zink, Natrium u. s. w.) bei — 10° noch nicht erstarren sollen. Um letztere zu gewinnen, wird nach Entfernung des Natriumsulfats die Lauge vollständig eingedampft und der Rückstand geglüht; reines Eisenoxyd bleibt zurück, während Chlorzink in Lösung geht und durch Kalkmilch gefällt wird.

Jurisch (Deutsch. Pat. Nr. 41 737) will die Abfallslaugen von der Kupferextraktion auf folgendem Wege zu gute machen. Die Laugen werden in mit Rührwerk versehenen Bütten durch Calciumkarbonat beinahe neutralisiert. Dann bläst man Luft und Dampf ein und fügt in dem Maße, wie Ferrisulfat entsteht, Kalkmilch zu, ohne es aber zu einer vollständigen Sättigung der Säure kommen zu lassen. Sobald alles Eisen ausgefällt ist, läßt man den Schlamm in Klärgefäße ab, zieht die klare Lauge ab und läßt den Absatz durch eine Filterpresse gehen. Er enthält etwas Zinksalz, Calciumsulfat und Calciumkarbonat und kann an Eisen angereichert werden, wenn man ihn das nächste Mal zur Sättigung von frischer Lauge verwendet. Das so entstandene basische Eisensulfat läßt sich zur Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid, Eisenoxydfarbe u. s. w. verwenden. Die davon abgezogene Lauge wird in einem Rührbottich mit so viel Kalk vermischt, daß basische Reaktion entsteht. Das nun ausfallende Zinkhydroxyd enthält etwas basisches Eisensulfat, kohlensaures Mangan und Calcium und kann in passender Art verwertet werden.

Nach einer Mitteilung der Erfinders in Chem. Ind. 1888, S. 3 geben 50 cbm Abfallslauge, 40 g $ZnCl_2$ im Liter enthaltend (aus 1,5 bis 3 Proz.

Zink haltendem Pyrit) nach seinem Verfahren 806 kg Eisenoxyd, mit Calciumsulfat gemischt, 3600 kg schwefelsaures Ammoniak, 1444 kg Zinkoxyd (mit 50 Proz. Zink), 3245 kg Kochsalz und ein wenig Chlorkalium. Alles dies ist jedoch nur aus Laboratoriumsversuchen abgeleitet, da das Verfahren von Jurisch keine praktische Anwendung gefunden hat. Immerhin wollen wir aus seinem Aufsatze die Analyse der von ihm verarbeiteten Lauge mitteilen, welche in der Wittkowitzer Eisen- und Kupferhütte aus ungarischem Pyrit erhalten worden war. 1 Liter davon erhielt:

8,6 g	freie HCl
73,0 „	Na_2SO_4
3,6 „	K_2SO_4
16,9 „	NaCl
40,3 „	$ZnCl_2$
25,9 „	$FeCl_2$
3,1 „	Fe_2Cl_6
6,4 „	andere Substanzen.

Auch gibt Jurisch daselbst den Kupfer- und Zinkgehalt einer großen Anzahl von Pyritsorten.

Wigg, Steele und Wigg (Engl. Pat. Nr. 13722, 1884) mischen die Abfallslauge mit einer äquivalenten Menge von Chlorcalciumlauge aus dem Weldonschen Chlorverfahren, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von Gips bildet, den man durch eine Filterpresse abscheidet und als „pearl-hardening“ zur Füllung von Papierzeug u. s. w. verkauft. Das Filtrat behandelt man mit Kalkmilch, oxydiert das niederfallende Ferrohydroxyd durch Einblasen von Luft oder Chlor, wäscht es in einer Filterpresse und erhält daraus durch Glühen Farben von verschiedener Schattierung. Nach einem anderen Patente von Wigg (Nr. 5620, 1885) soll man das Eisen mit Schwefelammonium niederschlagen und ein drittes Patent (Nr. 11129, 1885) beschreibt Apparate zu diesem Zwecke. Brewer (Engl. Pat. 1348, 1885) verfährt anfangs wie Wigg nach dessen erstem Patente, entfernt aber nach Filtration des Gipses das Eisen durch Calciumkarbonat, Kobalt und Nickel durch Chlorkalk und gewinnt aus der Lauge das Zink durch Elektrolyse.

Das Patent von Bird (Engl. Pat. Nr. 12458, 1887) enthält nichts wesentlich Neues.

Grabowski (Deutsch. Pat. Nr. 71917) will die Laugen durch Eindampfen und Auskristallisieren des Sulfats auf 52° B. bringen und dann durch einen elektrischen Strom von hoher Stärke unter Verwendung von Elektroden aus Blei bezw. Kupfer an den Kathoden Arsen und Antimon in regulinischer Form ausscheiden.

Betriebsresultate.

In Duisburg wird nach Hasenclever (Berl. Ber. 1896, S. 2862) aus 1000 kg Rio Tinto-Kiesabbränden gewonnen: 610 kg Eisenoxyd (purple

ore), 34 kg Kupfer, 29,5 g Silber und 0,1 g Gold. Da der Verkauf der großen Mengen purple ore schwierig geworden ist, so haben die Duisburger Werke ein eigenes Hochofenwerk errichtet.

Clemmer (Min. Ind. 8, 202) gibt folgende Kalkulation für die tägliche Behandlung von 200 Tons des Gemisches von Abbränden und Salz zu Natrona. 80 Arbeiter zu 1,50 bis 2,50 Doll. Lohn, zusammen = 134,75 Doll. Abladen von Abbränden und Salz, Aufladen von purple ore = 35 Doll. 21 Tons Salz = 63 Doll. Feinkies = 7 Doll. 20 Tons Kohlen = 20 Doll. $5^1/_2$ Tons Brucheisen = 38,50 Doll. Reparaturen, Amortisation, Generalkosten = 40 Doll. Insgesamt 338,25 Doll. = 1,87 Doll. pro 2000 Pfd. (= 907 kg) Abbrände.

Andere Kupferextraktionsverfahren.

P. Spence behauptet, daß man bei seinem mechanischen Röstofen (vergl. S. 303) alles Kupfer bis auf 0,24 Proz. in löslicher Form, nämlich als Sulfat, erhalte und dadurch die chlorierende Röstung überflüssig werde.

H. und Ch. N. Hills (Engl. Pat. Nr. 1021, 1878) trennen die groben und feinen Teile der Pyritabbrände durch Sieben. Das Feine wird in gewöhnlicher Art chlorierend geröstet; das Grobe wird mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ausgelaugt und das Kupfer dann durch Eisen niedergeschlagen.

Ein ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Pyritrückständen ist schon früher von Jetzler beschrieben worden (Dingl. polyt. Journ. **217**, 478; Wagners Jahresber. f. 1876, S. 172). Er verarbeitete Pyrit von Borsa-Bánya (Marmaros, Ungarn), welcher nur 1,01 Kupfer enthielt. Die Abbrände dieses Kieses verwittern sehr leicht beim Liegen an der Luft, und nach dem Absieben des nicht verwitterten Kernes durch ein Sieb mit zehn Maschen auf 1 qcm ist das Kupfer mit heißer verdünnter Salzsäure von 2 bis 3° B. extrahierbar, wobei wahrscheinlich das Eisenchlorid wirksam ist, welches auf die niedrigeren Schwefelungsstufen des Kupfers wirkt, indem es selbst in Chlorür übergeht. Beim Auslaugen erhält man Lösungen von 16° B., welche neben dem Kupfer noch Silber, Blei, Aluminiumsulfat u. s. w. enthalten; aus ihnen werden die Metalle durch Brucheisen gefällt und der Niederschlag entsprechend seinem Kupfer- und Silbergehalte an ein Hüttenwerk verkauft. Das Verfahren wies dort, ohne Verwertung der (als Eisenerz augenscheinlich sehr wenig wertvollen) Rückstände einen sehr geringen Reinertrag auf.

Ein anderes Verfahren zur „größtmöglichen Verwertung von kupferarmen Kiesen" ist 1873 dem Baron Leithner in Österreich patentiert worden (Dingl. polyt. Journ. **211**, 349). Man soll die Pyritabbrände, wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen, in einem an einen Eisenhochofen angebauten, durch das Gichtgas geheizten Röstofen mit 36 Proz. Kalkhydrat zusammenschmelzen, das Schmelzgut (welches bei Schmöllnitzer Erzen durchschnittlich

49,5 Proz. Eisen und 1,1 Proz. Kupfer enthalte) in dem Hochofen auf Roheisen verschmelzen, das nun 2,09 Proz. Kupfer enthalten soll, und dieses Roheisen zur Gewinnung von Zementkupfer verwenden, wobei sein eigener Kupfergehalt mit verwertet wird. Es scheint dieser Vorschlag jedoch nur im Stadium des Projektes geblieben zu sein, und man kann deshalb über seine praktische Ausführbarkeit nicht urteilen.

Einige englische Patente von Mason (vom 4. und 6. August 1877, Nr. 2984, 2992, 2993) enthalten absolut nichts Neues.

Die Patente von Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. Nr. 5601, 1886 und Nr. 3704, 1887) zur Extraktion von Gold, Silber und Kupfer aus Pyrit können hier nur kurz erwähnt werden. Herr John Hargreaves teilt mir folgendes über seine 1887 angestellten Versuche mit diesen hier nur dem Titel nach angeführten Patenten mit. Er behandelte die wie gewöhnlich erhaltenen Röstrückstände in einer geschlossenen Kammer mit Feuergasen und überschüssiger Luft, um allen zurückgebliebenen Schwefel zu verbrennen, ließ so weit abkühlen, daß sich kein Kupferchlorid verflüchtigen konnte, ließ dann Chlorwasserstoffgas durch die Masse bis zu genügender Chlorierung hindurchstreichen, laugte die Masse in Kästen, nach Anfeuchtung mit starker Salzsäure, mit Wasser aus und erhielt so das rückständige Eisenoxyd in Stücken, welche unmittelbar in den Hochofen gebracht werden konnten. Die ursprünglich angewendeten Röstrückstände enthielten, je nach der Korngröße, 1,00 bis 1,09 Proz. Cu löslich in Wasser, 0,71 bis 1,09 löslich in Salzsäure von 1,01, 1,61 bis 2,79 unlöslich. Sie wurden durch ein Sieb mit sieben Öffnungen pro Linearzoll gesiebt und, wie oben beschrieben, chloriert; der Durchschnittsgehalt betrug dann aus dem oberen Teile der Kammer 3,90 Proz. Cu löslich in Wasser, 0,63 löslich in schwacher Salzsäure, 0,56 unlöslich; aus dem unteren Teile der Kammer 3,51 bezw. 0,77 und 0,28 Proz. Die Behandlung zum Verbrennen des Rückstandsschwefels dauerte 26 bis 96 Stunden, die Chlorierung 24 bis 72 Stunden. In den Laugen fand sich ziemlich viel Silber und etwas Gold; im gewaschenen Rückstande blieb nur 0,08 bis 0,12 Proz. Cu zurück. Ob das Verfahren irgendwo in der Praxis in Arbeit steht, ist mir nicht bekannt.

Chase (D. R.-P. Nr. 120277) mischt gemahlene Kiesabbrände mit ein wenig Kohle, röstet das Gemisch bei voller Rotglut unter Luftzutritt, mischt das Produkt mit einer dem Kupfergehalt entsprechenden Menge Kochsalz und verfährt dann wie gewöhnlich.

Entkupferung sehr armer Erze.

Neuerdings ist der Fall viel häufiger als früher geworden, daß man Erze mit wenig (1 bis 2 Proz.) Kupfer verwenden muß, deren Abbrände zu kupferarm sind, um die chlorierende Röstung in der im Hauptteil dieses Kapitels beschriebenen Art zu führen, während doch die Eisenhütten, an die die Abbrände zur Gewinnung des Eisens gehen, sich diesen Kupfergehalt nicht gefallen lassen

wollen und können. In diesem Falle wird die in verschiedenen die S. 1045 ff. erwähnte Säurelaugerei ohne vorhergehende chlorierende Röstung ausgeführt. Zuweilen läßt man die Abbrände für diesen Zweck erst an die Luft verwittern, um möglichst viel Kupfer schon in wasserlösliche Form überzuführen; zuweilen aber bringt man die Abbrände ganz frisch oder selbst noch warm in die Säurekästen. Welches Verfahren vorzuziehen ist, richtet sich nach der Beschaffenheit des Erzes und der Abbrände und muß für jeden Spezialfall ausprobiert werden.

Die Säurekästen sind mit Blei ausgeschlagene Holzkästen mit falschem Lattenboden oder sonstigem Siebboden. Die Laugerei findet in derselben Weise wie bei den chlorierend gerösteten Abbränden statt (vergl. S. 1046 ff.); d. h. man beginnt, nach Eintragen einer Post Abbrände, mit den dünnen Waschlaugen einer früheren Operation, denen man 2 bis 3 Proz. Schwefelsäure vom Gewicht der Abbrände zusetzt. Nach zweitägiger Einwirkung läßt man diese erste Lauge ab, die nun zur Entkupferung kommt und wiederholt nun die Auslaugung mit noch dünneren Waschlaugen und schließlich mit frischem Wasser, so daß sie im ganzen etwa in einer Woche beendigt ist. Wie oben beschrieben, werden die entstehenden dünnen Waschlaugen mittels Dampfinjektoren in andere Säurekästen hinübergepumpt.

Die Ausfällung des Kupfers geschieht, wie S. 1052 ff. beschrieben, durch Eisenabfälle unter Erwärmung auf 50 bis 60°, und ist in etwa 24 Stunden beendigt. Am Boden der (ausgebleiten) Fällungskästen findet sich das Kupfer in schlammiger Form und wird entweder an Kupferhütten abgegeben oder aber durch Rösten in einem Flammofen in Kupferoxyd umgewandelt, um dann durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure auf Kupfervitriol umgewandelt zu werden.

Es ist auf diesem Wege kaum möglich, sämtliches Kupfer aus den Abbränden zu entfernen, aber man kommt doch auf einen für den Hochofen unschädlichen Betrag herunter.

Allgemeines.

Nach Hunts Mineral Statistics für das Jahr 1874, S. 65, waren in diesem Jahre in Großbritannien vorhanden 22 Kupferextraktionswerke auf nassem Wege, welche zusammen 329 000 Tons Abbrände (entsprechend etwa 450 000 Tons Pyrit) verarbeiteten. Zwei derselben arbeiteten auf Kupfervitriol, drei gingen bis zur Darstellung von Feinkupfer, die anderen verkauften ihr Erzeugnis an Kupferhütten. Die Gesamtproduktion an Kupfer aus dieser Quelle schätzt Hunt (S. 24) auf 9000 Tons im Jahre 1874. Im Jahre 1882 betrug die auf Kupfer verarbeitete Menge von Abbränden 434 427 Tons, mit einem Gehalt von 15 300 Tons Kupfer.

Bei der Anlage einer Kupferextraktionsfabrik muß man, um die sehr bedeutenden Massen von festen Substanzen und Laugen leichter transportieren zu können, die Niveauverhältnisse sorgfältig berücksichtigen. Zu Oker, zu Hebburn u. s. w. sind alle Apparate terrassenförmig angeordnet.

Die Anordnung zu Oker ist von Bräuning a. a. O. durch Zeichnungen wiedergegeben worden. Oben befindet sich ein Beschickungsboden, dem die Abbrände und das Salz durch Hundeläufe zugeführt werden. Daran schließen sich zwei Kollermühlen, von denen jede täglich 15 Tons Erz und 2¼ Tons Salz auf 2 mm Korngröße zerkleinern kann. Durch Hunde wird das Erz den etwas tiefer liegenden Röstöfen zugeführt, welche durch wieder tiefer liegende Gasgeneratoren gefeuert werden. Unterhalb der Röstöfen folgen in drei absteigenden Terrainstufen die Laugereikästen, die Fällkästen für das Zementkupfer, und Reservoire für die Endlaugen, aus welchen sie durch Injektoren wieder gehoben und zur Auslaugung der Erze von neuem verwendet werden.

Vierzehntes Kapitel.

Anwendungen der Schwefelsäure und Statistik.

Die hauptsächlichsten Anwendungen der Schwefelsäure sind folgende:

I. Im mehr oder weniger verdünnten Zustande (60° B. und darunter). Zur Darstellung von Natriumsulfat und Salzsäure, und dadurch mittelbar von Soda, Chlorkalk, Seife, Glas und unzähligen anderen Produkten. Ferner von Superphosphat und anderen künstlichen Düngemitteln. Diese beiden Anwendungen dürften wohl mindestens ³/₄ aller erzeugten Schwefelsäure verbrauchen. Weitere Anwendungen sind: zur Darstellung der schwefligen Säure, Salpetersäure, Stearinsäure, Phosphorsäure, Flußsäure, Borsäure, Kohlensäure, Chromsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Essigsäure; des Phosphors, Jods, Broms; der Sulfate von Kalium, Ammoniak, Baryt (Blanc fixe), Kalk (als „Perlweiß"), namentlich auch zur Abscheidung von Baryt oder Kalk als Sulfate bei chemischen Prozessen; der Sulfate von Magnesium, Tonerde, Eisen, Zink, Kupfer, Quecksilber (als Durchgangsstadium für Kalomel und Sublimat); in der Metallurgie des Kupfers, Kobalts, Nickels, Platins, Silbers; zur Reinigung (Beize) der Eisenbleche für Verzinnung und Verzinkung derselben, zu der des Kupfers, Silbers u. s. w. Zur Fabrikation des Kaliumbichromats, zur Betreibung galvanischer Elemente, also in der Telegraphie, zu der galvanischen Vergoldung, Versilberung u. s. w.; für Akkumulatoren; zur Fabrikation des gewöhnlichen Äthers und der künstlichen Ätherarten; zur Fabrikation des Garancins; zur Darstellung und Reinigung vieler organischer Farbstoffe, namentlich des oxydierenden Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure; zur Darstellung von Pergamentpapier; zur Reinigung mancher Mineralöle; zuweilen zu derjenigen des Leuchtgases; zur Fabrikation des Stärkesirups und Stärkezuckers; zur Saccharifikation des Getreides; zur Neutralisation der alkalischen Reaktion von zur Gärung bestimmten Flüssigkeiten (Melasse, Preßhefenfabrikation); von Kohlensäure für moussierende Getränke; zur Vorbereitung des Talges zum Ausschmelzen; zur Gewinnung von fetten Säuren aus Seifenwässern; zur Zerstörung der Pflanzenfasern in gemischten Lumpen; zum Entkletten (Karbonisieren) der Wolle; ganz allgemein in der Färberei, dem Zeugdruck, der Gerberei; als chemisches Reagens

in unzähligen Fällen; in der Medizin gegen Bleivergiftungen und in vielen anderen Fällen.

II. Im konzentrierten Zustande (gewöhnliche Säure von 66° B.) zur Darstellung der fetten Säuren durch Destillation, zur Reinigung des Rüböles; zur Fabrikation von Pikrinsäure, Nitrobenzol und anderer Nitrokörper und Salpetersäureester; zur Reinigung des Benzols, des Petroleums, Paraffinöles und anderer Mineralöle; zum Austrocknen der Luft, namentlich für Laboratoriumszwecke; auch zum Trocknen von Chlorgas in Deacons Prozeß (hierzu kann man auch Säure von 60° B. verwenden); im allgemeinen als wasserentziehendes Mittel; zur Erzeugung von Kälte durch Verdampfung von Wasser im luftverdünnten Raume.

III. In möglichst konzentriertem Zustande (als Säure von 96 bis 98 Proz. H_2SO_4 und Monohydrat) zur Affinierung des Goldes und Silbers, Entsilberung des Kupfers u. s. w.; zur Fabrikation von Sulfosäuren organischer Körper, zum Auflösen des Indigos; zur Darstellung vieler Nitrokörper und Salpetersäureester; namentlich wird sie für die Fabrikation von Nitroglycerin und Nitrocellulose (Schießwolle) stets so stark als möglich verlangt.

IV. Als rauchendes Vitriolöl. Zur Fabrikation vieler organischer Sulfosäuren; in der Fabrikation künstlicher Farbstoffe, in erster Linie des Indigos und Alizarins; zur Reinigung von Ozokerit; zur Darstellung von Stiefelwichse; zur Verstärkung von gewöhnlicher Schwefelsäure für die Fabrikation von Pyroxylin u. s. w.

Statistisches.

Nach der amtlichen Statistik betrug die Schwefelsäureproduktion in Deutschland im Jahre

1879	135 106 Tons	1893	575 800 Tons
1882	286 953 „	1894	617 900 „
1885	343 294 „	1895	608 900 „
1886	325 722 „	1896	707 100 „
1887	347 529 „	1897	768 200 „
1888	399 938 „	1898	768 248 „
1890	460 081 „	1899	832 667 „
1891	512 100 „	1900	849 900 „
1892	538 500 „	1901	856 827 „

Diese Zahlen besitzen leider (wie so viele andere statistische Angaben) nur verhältnismäßig geringen Wert, da unter der gleichen Rubrik ganz verschiedene Sachen zusammengefaßt sind. Bis zum Jahre 1881 bedeuten die amtlichen Angaben nur die „metallurgische“ Schwefelsäure, späterhin die gesamte produzierte Schwefelsäure, einschließlich der in derselben Fabrik gleich weiter zur Darstellung von Sulfat, Superphosphat u. s. w. verwendeten. Bis 1886 wurde „englische Schwefelsäure“, umgerechnet auf 60° B., und rauchende

Schwefelsäure besonders aufgeführt; von 1887 an unterscheiden die Zahlen überhaupt nicht zwischen 50grädiger, 60grädiger, 66grädiger und rauchender Säure! Sie geben also nicht einmal eine Vorstellung davon, ob die Erzeugung von Schwefelsäure überhaupt zugenommen oder abgenommen hat, während doch der gewöhnliche Leser, dem obige Erläuterungen nicht zur Hand sind, irrigerweise glauben muß, daß die „amtlichen" Zahlen etwas bedeuten, und daher geradezu irregeführt wird.

Schwefelsäure wurde 1901 in 58 Werken als Hauptbetrieb, in 17 anderen als Nebenbetrieb, in 10 nach dem Kontaktverfahren gemacht. Arbeiterzahl 3798.

Die Einfuhr von Schwefelsäure nach Deutschland betrug im Jahre

1888	6711 Tons,	die Ausfuhr	15 211 Tons
1891	7189 "	" "	16 625 "

Wirklich brauchbare Ermittelungen über die in Deutschland erzeugte Schwefelsäure kann ich nur für wenige Jahre auffinden. Für 1882 hat Hasenclever (Chem. Ind. 1884, S. 78) folgende Berechnung aufgestellt:

Herkunft des Erzes	Verbrauchtes Erz Tons	Säure von 60° B. erzeugt Tons	Entsprechend H_2SO_4 Tons
Deutschland	130 892	183 249	142 934
Spanien	55 000	90 750	70 785
Ungarn, Norwegen u. s. w.	9 000	13 950	10 881
Gemischte Erze zu Oker, Freiberg, Mansfeld	—	40 200	31 356
Zinkblende	—	30 000	23 400
	—	358 149	279 356

Im Jahre 1888 gab es in Deutschland 66 Werke, in denen Schwefelsäure ein Hauptprodukt, und 13 Werke, in denen sie Nebenprodukt war.

Für 1890 gibt Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 71) folgende Berechnung. Die Förderung von Schwefelkies in Deutschland betrug 124 000 Tons; aus den einheimischen Erzen kann man auf 100 kg Pyrit nur etwa 145 kg Schwefelsäure von 60° B. rechnen. 8200 Tons Kies wurden ausgeführt und etwa 20 000 Tons mögen in der Papierfabrikation für Sulfitcellulose verbraucht worden sein, so daß etwa 95 800 Tons für Schwefelsäurefabrikation übrig bleiben. Dazu kamen 209 000 Tons spanischer und portugiesischer Kies mit etwa 50 Proz. Schwefel, der etwa 172 Proz. Schwefelsäure von 60° B. gibt; ferner 75 313 Tons Säure aus Zinkblende, 43 689 Tons aus Kupferkiesen u. dergl. zu Oker, Mansfeld und Freiberg, und 10 000 Tons aus Gasschwefel, also:

	Schwefelsäure von 60° B.
Aus deutschem Kies 95 800 Tons zu 145 Proz. . .	138 910 Tons
„ spanischem Kies 209 000 Tons zu 172 Proz. .	359 480 „
„ Zinkblende	75 313 „
„ Kupferkies u. dergl.	43 689 „
„ Gasreinigungsmasse	10 000 „
	627 392 Tons
Oder umgerechnet auf Monohydrat	490 000 „

Für 1898 schätzt Hasenclever (Chem. Ind. 1899, S. 25) die Schwefelsäureerzeugung in Deutschland wie folgt:

	Säure von 60° B.
Aus 55 183 Tons deutschem Kies	80 015 Tons
„ 332 004 „ ausländischem Kies	571 046 „
„ Blende	136 868 „
„ gemischten Erzen in Freiberg, Oker und Mansfeld	50 738 „
„ Gasreinigungsmasse	6 915 „
Im ganzen .	845 582 Tons
Oder wirkliches H_2SO_4	659 554 „

Diese Schätzung beruht auf der Annahme eines Ausbringens von 143 Tln. Säure von 60° B. auf 100 Tle. deutschen Kies, oder 172 Tle. Säure auf 100 Tle. spanischen Kies.

Im Jahre 1900 betrug die Einfuhr von Schwefelsäure nach Deutschland 20 634 Tons, die Ausfuhr 37 738 Tons; 1901 Einfuhr 18 502 Tons, Ausfuhr 42 853 Tons; 1902: Einfuhr 22 205 Tons, Ausfuhr 47 666 Tons. Die Produktion an rauchender Schwefelsäure wird angegeben für 1897: 4685 Tons; 1898: 14 094 Tons; 1899: 19 526 Tons. Dies scheint aber nur das in den Handel gekommene Oleum zu betreffen, nicht die von den Erzeugern selbst zur Farbenfabrikation u. s. w. verbrauchte Menge.

Da im Jahre 1901 488 632 Tons Schwefelkies nach Deutschland eingeführt wurden, also 156 000 Tons mehr als 1898, so werden wir die deutsche Schwefelsäureproduktion dieses Jahres, unter der Annahme, daß sich die übrigen Faktoren seit 1898 nicht erheblich geändert haben, auf 878 000 Tons wirkliches H_2SO_4 schätzen dürfen. Sie kommt mithin derjenigen von Nordamerika etwa gleich und steht nur unbedeutend hinter derjenigen von Großbritannien zurück.

Für England (mit Schottland und Irland) habe ich bis 1883 fast ausschließlich nach amtlichen Quellen, welche aber mit aller nötigen Vorsicht benutzt wurden, eine Statistik der Produktion und des Verbrauches von Schwefelsäure auf folgender Grundlage aufgestellt (Chem. Ind. 1884, S. 213). Aus dem Betrage des eingeführten Pyrits kann man auf der Grundlage von 130 H_2SO_4 für je 100 Pyrit die Menge der fabrizierten Säure berechnen.

Die Menge des zu Sulfat verarbeiteten Kochsalzes, im Verhältnis von 7 Salz = 4 Pyrit oder 100 Salz = 75 H_2SO_4, gibt diejenige der zur Sulfatfabrikation verwendeten Säure. Der Rest kann als wesentlich für Düngerfabrikation verbraucht angesehen werden, indem man annimmt, daß fast alle für sonstige Zwecke verbrauchte Schwefelsäure aus sizilianischem Schwefel stammt. Alle Säure ist auf Monohydrat, H_2SO_4, berechnet und gelangte ich so zu den Zahlen in nachfolgender Tabelle.

Jahr	Säure aus Pyrit gemacht Tons	Zur Sulfatfabrikation verbraucht Tons	Pyritsäure, anderweitig verbraucht Tons	Säure aus sizilianischem Schwefel gemacht Tons	Gesamtsäure gemacht Tons
1878	747 900	417 406	330 494	124 271	872 171
1879	716 625	445 265	271 360	116 884	833 509
1880	771 771	501 612	270 159	133 653	905 424
1881	736 797	475 724	261 073	115 599	852 396
1882	806 793	472 151	334 642	134 742	941 535
1883	815 574	484 252	331 322	125 064	940 638

Diese nach allen mir damals zugänglichen Quellen gegebene Statistik ist doch vermutlich in einem erheblichen Punkte unrichtig, nämlich der Menge der aus sizilianischem Schwefel gemachten Säure. Infolge der damals bestehenden Unmöglichkeit, die Menge des für Schwefelsäurefabrikation in England verbrauchten Rohschwefels zu erfahren, glaubte ich sämtlichen in England eingeführten Rohschwefel als für den erwähnten Zweck verbraucht annehmen zu dürfen, da die Erzeugung von Schwefel aus Sodarückständen u. s. w. in England selbst wohl den Verbrauch für Zündholzfabrikation, Schießpulver u. s. w. decken könnte. Doch ist diese Annahme keinesfalls statthaft, wie man aus dem 25. Berichte der Sodainspektion (für das Jahr 1888) ersieht, wo zum ersten Male (und zwar auf Anregung des Verfassers) die Menge des zur Schwefelsäurefabrikation verbrauchten Rohschwefels angegeben ist, und zwar 17 975 Tons, was 51 300 Tons H_2SO_4 entsprechen würde. Da nun gar nicht anzunehmen ist, daß erst 1879 bezw. 1883 die Menge der Säure aus Rohschwefel sich so stark vermindert habe, so werden wir jedenfalls den ungefähren Betrag von 70 000 Tons von der vorletzten Spalte der obigen Tabellen abziehen, und auch die Zahlen der letzten Spalte (die Gesamterzeugung von Schwefelsäure) um denselben Betrag vermindern müssen.

Die in den Jahren 1884 bis 1900 nach England eingeführten Mengen von Schwefelkies finden sich oben in der Tabelle S. 37 angeführt.

Die Zahl der im Jahre 1889 in Großbritannien und Irland unter Inspektion stehenden Schwefelsäurefabriken, einschließlich derjenigen, welche ihre Säure vollständig selbst weiter verarbeiteten, betrug 253. Im Jahre 1901 gab es in England und Irland 172, in Schottland 24 Fabriken; nur 2 arbeiteten nach dem Kontaktverfahren.

Eine Statistik der englischen Schwefelsäureproduktion ist für die jetzige Zeit nicht erhältlich, da sich alle dafür in Betracht kommenden Faktoren in Schweigen hüllen. Aus den früher (S. 37) gegebenen Zahlen für die Einfuhr von Schwefelkies können wir, unter der Annahme von 132 Tln. H_2SO_4 auf 100 Tle. spanischen Kies, folgende Produktion von Pyritsäure in Großbritannien berechnen:

Jahr	Engl. Tons	Jahr	Engl. Tons
1888 . . .	820 200	1895 . . .	781 400
1889 . . .	864 600	1896 . . .	789 300
1890 . . .	880 400	1897 . . .	835 500
1891 . . .	873 800	1898 . . .	877 800
1892 . . .	811 000	1899 . . .	939 800
1893 . . .	820 300	1900 . . .	992 400
1894 . . .	826 300		

Dies schließt nicht ein die Produktion aus Rohschwefel, Zinkblende, Gasschwefel und aus Schwefelwasserstoff bei der Fabrikation von Ammoniumsulfat.

Frankreich produzierte im Jahre 1867 etwa 90 000 Tons, 1877 150 000 Tons, 1889 234 000 Tons Schwefelsäure (welcher Stärke?); nach Monit. scient. 1900, p. 561 im Jahre 1899 etwa 800 000 Tons Säure 52° B. = 492 000 Tons H_2SO_4 [1]). Es importierte 1899 4620 Tons und exportierte 1237 Tons Schwefelsäure. Gesamtzahl der Fabriken = 54. Die Société de St. Gobain besitzt allein 17 Fabriken in Frankreich und eine in Spanien. Die im Jahre 1899 bestehenden 15 Fabriken dieser Firma besaßen zusammen 250 000 cbm Kammerraum und 22 Platinapparate im Werte von etwa 2 400 000 Mk.; sie produzierten 480 000 Tons Schwefelsäure (wohl als Kammersäure berechnet).

Österreich führte im Jahre 1902 12 460 Tons Schwefelsäure ein, 9451 Tons aus. Die Gesamtmenge der erzeugten Schwefelsäure kann man nach Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 215 auf 200 000 Tons (welcher Stärke?) schätzen. In Österreich und Ungarn arbeiten 4 Fabriken nach dem Kontaktverfahren.

Italien besaß im Jahre 1879 13 Schwefelsäurefabriken, meist von kleinem Umfange, mit einer Gesamtproduktion von 7140 Tons 50 grädiger, 2210 Tons 60 grädiger und 3520 Tons 66 grädiger Säure (alles nach Baumé), insgesamt 9483 Tons H_2SO_4. Seit jener Zeit hat sich die Schwefelsäureproduktion in jenem Lande stark vergrößert. Nach Caudiani (Chem. Ind. 1895, S. 153) besaßen damals die italienischen Fabriken 108 400 cbm Kammerraum, was bei voller Arbeit wenigstens 65 000 Tons H_2SO_4 im Jahre entsprechen würde. Nach amtlichen Angaben erwähnt

---

[1]) Dies stimmt doch nicht mit den S. 40 gegebenen Zahlen für Produktion, Import und Export von Kiesen und ist wohl zu hoch angenommen.

Chiaraviglio, daß 1900 in Italien Säure im Betrage von 220 000 Tons Schwefelsäure berechnet als H_2SO_4 fabriziert wurde, was unwahrscheinlich hoch klingt. Das meiste wird für Düngerfabrikation gebraucht und nur etwa 5 Proz. im konzentrierten Zustande verkauft. Nach Zeitschr. f. angew. Chemie . . . . produzierte Italien

	1900 t	1901 t
Schwefelsäure (Stärke nicht angegeben) . .	229 555	235 172
Salpetersäure („ „ „) . .	2 071	2 069

Belgien produzierte im Jahre 1899 210 000 Schwefelsäure 50° B. = 164 000 Tons H_2SO_4, davon etwa 60 Proz. aus Blenden, 40 Proz. aus Schwefelkies.

Rußland produzierte nach amtlichen Quellen (Chem. Ind. 1900, S. 542) im Jahre 1899 etwa 100 000 Tons Schwefelsäure aus 50 000 Tons (davon 12 000 inländischem) Schwefelkies und 16 500 Tons Schwefel. Hiervon wird ein großer Teil zu Baku für den Bedarf der Petroleumraffinerie gemacht. Die Einfuhr von Schwefelsäure ist sehr gering: 1894 500 Tons, 1895 280 Tons, 1896 220 Tons, 1897 165 Tons. Dies erklärt sich schon durch den Eingangszoll von 22 Goldkopeken pro Pud = 4,37 Mark pro 100 kg (rauchende Säure und Anhydrid zahlen 1 Rubel = 19,84 Mk. pro 100 kg). Der Verkaufspreis schwankt von 0,75 bis 1,00 Rubel pro Pud für starke Säure, etwa 0,60 Rubel für Kammersäure, 0,40 Rubel für „schwarze Säure" (d. i. die aus der Petroleumreinigungssäure dadurch wiedergewonnene, daß man mit Wasser verdünnt, den Teer entfernt und eindampft; vergl. S. 804 ff.).

Nach Chem.-Ztg. 1901, S. 1313 wurde früher alle Säure in Rußland aus sizilianischem Schwefel gemacht, wovon noch 1898 16 000 Tons eingeführt wurden. Jetzt wird der im Ural gefundene, bis 7 Proz. Kupfer haltende Kies stark verwendet. Hiervon erhält man jährlich 16 000 Tons, wozu noch 33 000 Tons aus Skandinavien und Spanien kommen.

Nach Fedetijew (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 865) ist in den letzten 10 Jahren eine fast gleichbleibende Menge sizilianischer Schwefel eingeführt worden, nämlich etwa 20 000 Tons pro Jahr. Die inländische Pyritgewinnung (aus dem Ural, Kaukasus, Tula, Donez) beträgt pro Jahr etwa 30 000 Tons. Aus Spanien, Portugal, Schweden und Norwegen werden stets steigende Mengen Pyrit eingeführt, nämlich in Tons:

1891 . . .	12 400	1898 . . .	41 800
1893 . . .	25 000	1899 . . .	43 070
1895 . . .	20 600	1900 . . .	69 050
1897 . . .	26 770	1901 . . .	73 600

Die Gesamtmenge der erzeugten Schwefelsäure schätzt Fedetijew (1902) auf 125 000 Tons H_2SO_4; die wichtigsten Produktionsorte sind die Uschkowschen Fabriken zu Wiatka und Kasan, dann Baku, St. Petersburg, Riga und

Moskau. Der Durchschnittspreis ist in St. Petersburg 80 bis 85 Kopeken, mindestens 70 Kopeken pro Pud 66° B., in Moskau 85 bis 90 Kopeken für 66° B. oder 55 Kopeken für Kammersäure. Oleum wird (in ziemlich kleinem Maßstabe) in Moskau und St. Petersburg gemacht.

Für die Vereinigten Staaten gibt ein Bericht des Censusbureau in Washington (Census Bulletin No. 210, von 1902) eine Menge von Material, das ich von den dort angeführten unbequemen Zahlen (Pfund, Gewicht und „kurze" Tons zu 2000 Pfund) auf die eine Vergleichung besser ermöglichenden englischen Tons zu 2240 Pfund = 1016,65 kg umgerechnet habe, auch habe ich die betreffenden Äquivalente an wirklichem Monohydrat (H_2SO_4) berechnet[1]).

1890 erzeugten 105 Fabriken in den Ver. Staaten:

Säure von 50° B. Tons	Wert pro Ton Doll.	Säure von 60° B. Tons	Wert pro Ton Doll.	Säure von 66° B. Tons	Wert pro Ton Doll.
450 832	7,62	9098	10,77	158 274	16,37
		Äquivalent an H_2SO_4:			
279 515		6186		144 612	

Insgesamt 430 318 Tons, Wert 7 679 473 Doll.

Im Jahre 1900 erzeugten 127 Fabriken:

Säure von 50° B. Tons	Wert pro Ton Doll.	Säure von 60° B. Tons	Wert pro Ton Doll.	Säure von 66° B. Tons	Wert pro Ton Doll.
875 392	7,46	15 635	12,92	336 856	14,29
		Äquivalent an H_2SO_4:			
542 743		10 632		309 907	

Insgesamt 863 282 Tons H_2SO_4 im Werte von 14 247 185 Doll. (Dies scheint die aus Zinkblende und in anderen Metallhütten gewonnene Säure nicht einzuschließen, die nach Eng. Min. Journ. August 1902, S. 182 etwa 75 650 long tons Säure von 66° B. betrug.)

Von diesen 127 Fabriken brannten 31 nur Schwefel, 79 nur Pyrit, 17 beides [von der in großem Maßstab verwendeten Blende ist nicht die Rede]. Wie viel Schwefel und Pyrit verwendet wurde, ist aus der betr. Quelle nicht ersichtlich, doch vergleiche man darüber S. 19 und S. 48. Die obige Quelle gibt als durchschnittliches Ausbringen 402 Tle. Säure von 50° B. aus 100 Tln. Schwefel, mit Verbrauch von 4,29 Tln. Salpeter, und 234 bis 160, daraus 204 Tle. Säure von 50° B. aus 100 Tln. Pyrit, mit Verbrauch von 1,2 bis 2,5 Tln. Salpeter, doch haben diese Durchschnitte aus so sehr verschiedenartig arbeitenden Fabriken natürlich wenig Wert.

Japan verbrauchte 1900 etwa 28 000 Tons Schwefelsäure 50° B., meist aus einheimischem Pyrit, wovon etwa 10 000 für Chlorkalkfabrikation,

---

[1]) Gilchrists Statistik, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, p. 460, wird durch Obiges antiquiert.

8500 für Petroleumraffinerie und über 1000 Tons für Export nach China (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, p. 299).

In Chem.-Ztg. 1902, S. 1231 findet sich ein Bericht von Prof. T. Nishigawa über die Entwickelung der Schwefelsäurefabrikation in Japan, woraus ein kurzer Auszug folgen möge. Die erste Fabrik wurde 1872 in Osaka von einem Engländer für die kaiserliche Münze erbaut, zur Verwendung von Schwefel, ganz altmodischer Art, ohne Gay-Lussac- und Gloverturm. 1880 folgten zwei andere, ähnlichen Stiles. 1883 die erste Fabrik moderner Art, von Nishigawa erbaut, der auch viele der übrigen Fabriken errichtete, welche meist in Osaka, zum Teil in Tokio, bestehen, und die sich sehr vergrößert haben; einige derselben bis auf Tageserzeugungen von 80000 bis 100000 Pfund Säure von 50° B. Seit 1895 wird neben dem Schwefel auch Pyrit verbrannt. Mit Ausnahme der ersten sind sämtliche Fabriken von Japanern erbaut worden und sie werden nur von solchen geleitet. Diese Fabriken sind ganz nach modernen Prinzipien gebaut, mit Gay-Lussac- und Glovertürmen, teilweise auch mit Lungeschen Plattentürmen. Im ganzen stellen neun Fabriken etwa 50000 Tons H_2SO_4 her.

Die Weltproduktion an Schwefelsäure schätzt Reusch (Chem.-Ztg. 1903, S. 186) auf 4450000 Tons. Leider kann man mit dieser Schätzung nicht viel anfangen; zum Teil beruht sie auf willkürlichen Annahmen, aber auch da, wo sie auf amtlichen Angaben fußt, krankt sie an den bei diesen fast durchgängig auftretenden Mängeln in Beziehung auf die Stärke der fabrizierten Säure.

Nachträge

(bis Ende April 1903).

S. 11. Siedepunkt des Schwefels. Dieser ist 1901 von Holborn u. Grüneisen (Drudes Ann. **6**, 123) genau bestimmt und = 444,8° der Wasserstoffskala gefunden worden.

S. 15. Ausfuhr von Schwefel aus Sizilien. Nach Chem. Tr. Journ. 1903, **33**, 203 betrug diese in Tons nach:

	1901	1902
Vereinigten Staaten und Kanada	141 617	168 919
Frankreich	74 384	67 249
Italien	74 517	45 603
Großbritannien	22 403	25 477
Rußland	15 110	17 295
Portugal	11 335	10 614
Deutschland	23 447	25 906
Österreich	18 842	19 080
Griechenland und Türkei	21 701	20 548
Belgien	7 462	12 323
Skandinavien	24 485	24 918
Spanien	2 979	2 249
Holland	10 858	8 648
Anderen Ländern	9 889	18 484
Insgesamt	459 030	467 319

Wenig abweichend hiervon sind die Zahlen für 1901 in Min. Industry **10**, 595 und die von Bolis in Chem. Ind. 1902, S. 586 gegebene Tabelle. Nach derselben Quelle betrug die im Distrikte von Bologna 1901 gewonnene Menge Rohschwefel 21 269 Tons, im Distrikte Neapel 7306 Tons, im Distrikte Caltanisetta (Sizilien) 534 543 Tons; 69 963 Tons wurden von Sizilien nach dem kontinentalen Italien ausgeführt.

S. 16. Ein- und Ausfuhr von Schwefel in Deutschland. In Deutschland wurden im Jahre 1901 eingeführt 32 750 Tons Schwefel, ausgeführt 621 Tons. Ein großer Teil davon ist für Sulfitcellulose, und wohl gar nichts für Schwefelsäurefabrikation verbraucht worden. 1902 war die Einfuhr 27 186, die Ausfuhr 432 Tons.

Schwefel in Siebenbürgen. Nach Chem. Ind. 1903, S. 147 ist in den Borgóer Alpen ein großes Schwefellager gefunden worden.

S. 16. Griechenland fördert etwas Schwefel auf der Insel Milo. Das rohe Schwefelerz wird zum Bestäuben der Weinreben, der ausgeschmolzene Rohschwefel (etwa 1000 Tons) für Schwefelsäurefabrikation gebraucht.

S. 18. Schwefel in Japan. Im Jahre 1900 wurden 14435 Tons produziert, besonders in den Provinzen Hokkaido, Rikuzen, Asumi und Shenaro. Im Jahre 1901 wurden aus Japan nach Nordamerika 10705 Tons von 1016 kg exportiert.

S. 18. Schwefel in den Vereinigten Staaten (Min. Ind. **10**, 593). Im Jahre 1901 wurde dort gewonnen 6866 Tons (zu 1016 kg). Rohschwefel, eingeführt 174194 Tons Rohschwefel, 748 Tons Schwefelblumen, 268 Tons raffinierter Schwefel; Gesamtverbrauch 175210 Tons (unter Abzug des Exportes). Der Preis ab New York schwankte 1891 zwischen 19,92 und 23,30 Dollars pro Ton von 1016 kg. Weitaus der meiste eingeführte Rohschwefel wird zur Fabrikation von Sulfitcellulose verwendet; eine einzige Fabrik in den Vereinigten Staaten verwendet dazu Schwefelkies.

S. 19. Schwefel in Kanada. Nach Min. Ind. **10**, 594 ist am Skeenaflusse in British Columbia ein großes Schwefellager gefunden worden.

S. 23. Gewinnung von Schwefel aus Schwefelmetallen. Swinburne (D. R.-P. Nr. 134734) erhitzt das Schwefelerz unter Zusatz von Chloriden schwerer Metalle zum Schmelzen und unterwirft das Bad der Elektrolyse. Aus dem Chlorid wird Chlor frei, das den Schwefel aus dem Sulfid austreibt, so daß es abdestilliert, während wieder Metallchlorid gebildet wird.

S. 24. Gewinnung von Schwefel in den Hauptproduktionsländern der ganzen Erde im Jahre 1900, nach Min. Ind. **10**, 593 (in Tonnen von 1000 kg):

Österreich	862 [1])	Japan	14435
Frankreich	11551 [1])	Rußland	?
Ungarn	123	Spanien	750
Deutschland . . .	1445	Schweden	70
Griechenland . . .	891	Vereinigte Staaten .	4701
Italien	544119		

(Auch hier ist der aus Sodarückstand regenerierte Schwefel nicht angeführt.)

S. 24. Analyse des Rohschwefels. F. B. Carpenter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 832) konnte aus einem mexikanischen Rohschwefel den Schwefel durch Schwefelkohlenstoff wegen zu hohen Gipsgehaltes nicht vollständig extrahieren und entfernt daher den Gips erst durch Kochen mit Salzsäure. Das Wasser bestimmt er durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure.

---

[1]) Rohes Schwefelerz von sehr wechselndem Gehalte.

S. 25. Nachweisung von Arsen und Selen in Schwefel. Steel (Chem. News **86**, 135) erklärt die Methode von Schaeppi für unrichtig. Er selbst will As (und zuweilen Se) in dem Rückstande von der Extraktion des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff nach Oxydation mit Salpetersäure, Reduktion mit Zinnchlorür und Sublimation in ziemlich komplizierter Weise nachweisen; Selen auch in dem Schwefelkohlenauszuge selbst.

S. 26. Untersuchung des Schwefels auf seinen Feinheitsgrad nach H. Fresenius und P. Beck (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 21). Zur Bestimmung des Feinheitsgrades nach Chancel sollte man nur über Natrium destillierten Äther anwenden. Die Apparate müssen von gleichmäßigen Dimensionen sein (empfohlen wird der Bezug von Joh. Greiner in München). Nach dem Durchschütteln ist jede Erschütterung zu vermeiden und deshalb das Sulfurimeter sofort, in einem Stativ eingespannt, in Wasser von 17,5° zu versenken. Organische Stoffe und Aschen bestimmen sie nach Verdampfen des Schwefels bei wenig über 200°. Durch mikroskopische Untersuchung kann man ermitteln, ob ein Gemenge von gemahlenem Schwefel und Schwefelblumen vorliegt. Das Trocknen zur Bestimmung des Wassers soll bei Temperaturen unter 70° geschehen.

Drei Proben sizilianischer Schwefel, Marke „Floristella", zeigten 0,26—0,30—0,02 Proz. Asche, 0,04—0,05—0,02 Proz. organische Substanz, 0,54—0,64—0,17 Proz. in CS_2 unlöslichen Rückstand, davon 0,24—0,28—0,13 Proz. Schwefel, 0,16—0,12—0,405 Proz. in Natronlauge von 1,2 spez. Gew. Unlösliches. Eine Probe „doppelt raffinierter" sizilianischer Schwefel hatte 0,44 Proz. Asche.

S. 26. A. Walter (D. R.-P. Nr. 136 547) beschreibt ein Verfahren zum Mahlen und Sieben von Schwefel, bei dem man die Luft fortwährend durch einen Strom von inertem Gase verdrängt, so daß keine Funkenbildung stattfinden kann. Man kann das inerte Gas im Kreislauf durch den Arbeitsraum führen, um Verluste zu vermeiden. Auf diesem Wege kann man ein Schwefelpulver herstellen, das durch ein Sieb von 5000 Maschen pro Quadratzentimeter geht.

S. 29. Erste Versuche mit Verbrennung von Schwefelkiesen. Nach Sorel (Gr. Ind. Chim. Min. p. 79) käme die Ehre solcher Versuche dem französischen Gelehrten d'Artigues 1793 zu.

S. 33. Ein- und Ausfuhr von Schwefelkies in Deutschland. In Deutschland wurde im Jahre 1901 nach Chem. Ind. 1902, S. 399 eingeführt 488 632 Tons Schwefelkies, ausgeführt (jedenfalls fast nur einheimische Kiese) 23 680 Tons. 1902 dagegen war die Einfuhr nur 482 095, die Ausfuhr 35 370 Tons (Chem. Ind. 1903, S. 95).

S. 47. Gewinnung und Einfuhr von Schwefelkies in Amerika (Vereinigte Staaten). Es wurde 1901 gewonnen 234 825 Tons Schwefelkiese, dabei 7585 „coal-brasses", und eingeführt 403 706 Tons. Gesamtverbrauch 638 531 Tons. Min. Ind. **10**, 596 macht

darauf aufmerksam, daß in Arkansas, Missouri, Kentucky und Kansas noch große Mengen blendigen Erzes vorhanden ist, das durch passende mechanische Röstöfen verwertet werden könnte.

S. 34. Schwefelkies in Österreich. In Davidstal in Böhmen wird ein Kies gefunden, der, neben 49 Proz. Schwefel, 6 Proz. Kohlenstoff enthält, aber nur zur Fabrikation von Anhydrid durch das Kontaktverfahren verwendet wird.

S. 43. Spanische Kiese. Neuerdings kommen Hunderttausende von Tons von „leached ores“ oder gewaschenen Kiesen in den Handel, namentlich in Rio Tinto und Pomaron. Diese Kiese werden an der Grube behufs Verwertung des Kupfers längere Zeit der Verwitterung an der Luft überlassen und dann ausgewaschen, um die Laugen zu entkupfern. Das rückständige Erz enthält nur noch 0,3 bis 0,5 Proz. und im trockenen Zustande 49 bis 50 Proz. Schwefel, kommt aber mit etwa 5 Proz. Feuchtigkeit zur Verladung. Sie sind sehr mürbe und geben beim Brennen im Pyritofen sehr viel Staub.

S. 49. Gewinnung von Schwefelkies auf der ganzen Erde im Jahre 1900 nach Min. Ind. **10**, 598 (metrische Tonnen):

Belgien	400
Bosnien	1 700
Kanada	36 316
Frankreich	305 073
Deutschland	169 447
Ungarn	87 000
Italien	71 616
Neufundland	33 000
Norwegen	95 000
Portugal	345 330
Rußland	25 000
Spanien	356 018
Schweden	179
Großbritannien	12 484
Vereinigte Staaten	204 538
Zusammen	1 743 011

Bei Portugal und Spanien sind die großen Mengen der über 1 Proz. Kupfer haltenden Kiese nicht mit berücksichtigt; vergl. oben S. 50.

S. 62. Über Bestimmung von Kohle in Pyriten (coal brasses) nach verschiedenen Methoden, vergl. Treadwell und Koch, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 173.

S. 73 u. 317. Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff. Nach Iron Age, 10. Juli 1902, wird der beim Raffinieren von Asphalt zu Ventura (Kalifornien) entwickelte H_2S verbrannt und in Bleikammern in Schwefelsäure umgewandelt, wovon täglich 10 Tons erzeugt werden.

S. 77. Natriumnitrat in Kalifornien. In der Mohawe-Wüste, in Bernardino und Inyo County, 80 bis 100 Meilen entfernt von Manvel an der Santa Fe-Bahn, ist ein großes Lager von reicher Salpetererde entdeckt worden. Nach Engl. Min. Journ. 1903, p. 186 wären 22 Millionen Tons „in Sicht", aber diese Zahl bedürfe der Revision. Es werde zwei bis drei Jahre dauern, ehe diese Ware an den Markt kommen könne, da wohl erst eine Bahn gebaut und Werke errichtet werden müssen. Vergl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 169.

S. 77. Statistik für Chilisalpeter. Nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 770 betrug der Weltverbrauch im Jahre 1901 31 337 872 span. Zentner (zu 46 kg). Davon entfallen 11 492 180 Ztr. auf Deutschland, 5 633 390 Ztr. auf Frankreich, 3 968 880 Ztr. auf Belgien, 2 751 950 Ztr. auf Großbritannien, 1 897 960 Ztr. auf die Niederlande, 840 650 Ztr. auf Italien, 4 173 448 Ztr. auf die Vereinigten Staaten und der Rest auf andere Länder.

Nach Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 1002 verbrauchten in dem am 30. Juni 1902 endenden Jahre England 111 000 Tons, der Kontinent 897 000 Tons, die Vereinigten Staaten 185 000 Tons, die ganze Welt 1 209 000 Tons. Der Preis am 30. Juni 1902 betrug 8 sh. 9 d. pro engl. Zentner. (Die Abweichungen unter diesen Angaben sind, wie so häufig in der Statistik, nicht zu erklären.)

In Deutschland wurde im Jahre 1901 eingeführt 529 568 Tons, ausgeführt 13 480 Tons.

S. 81. Hydrate der Salpetersäure. H. Erdmann (Ztschr. f. angew. Chem. 32, 431) hat durch Darstellung im kristallisierten Zustande, konstante Siedepunkte u. s. w. eine Anzahl von „Hydraten" der Salpetersäure als bestimmte chemische Individuen nachgewiesen, nämlich:

Orthosalpetersäure, $N(OH)_5 = N_2O_5 + 5H_2O$, Schmelzp. — 35°, beständig unter — 15°, siedet unter 13 mm Quecksilberdruck bei 40 bis 40,5° unter Dissoziation. Gleicht einer Säure von 63,63 Proz. HNO_3.

Achtbasische Salpetersäure, $(HO)_4N—O—N(OH)_4$, vergleichbar der kristallisierenden Arsensäure und dem Tetracalciumphosphat der Thomasschlacke; äußerst zähe Flüssigkeit, Schmelzp. — 39°; ist identisch mit der durch Kochen verschiedener Konzentrationen entstehenden Säure von 68,87 Proz. HNO_3.

Dreibasische Salpetersäure, $O=N(OH)_3$; Schmelzp. — 34° = 77,78 Proz. HNO_3.

Vierbasische Salpetersäure, $(HO)_2NO—O—NO(OH)_2$, Schmelzp. — 65,2°; siedet unter 15 mm Druck bei 48° = 87,52 Proz. HNO_3.

S. 94. Salpetersäureretorten. Bei den in Fig. 19 gezeigten Guttmannschen Retorten hält, nach Auskunft aus der Praxis, der fast cylindrische Mittelteil unbegrenzt lange; der Boden, bei richtiger Einmauerung, bis zehn

Jahre, der Deckel aber nur ein Jahr. Der letztere ist mit einer Blechzarge umgeben und wird zum Trocknen des Salpeters benutzt. [Zweckmäßiger würde es mir scheinen, den Deckel behufs Verhütung einer Kondensation von Säure durch Übermauerung oder sonst wie vor Abkühlung zu schützen, und das Trocknen des Salpeters lieber durch die Abhitze der Retorten vorzunehmen.] Eine Beschickung von 600 kg Salpeter und 650 kg Schwefelsäure (95 Proz.) braucht nur 50 kg Kohlen, um in 14 Stunden abgetrieben zu werden. Nach sechsstündiger Abkühlung wird dann das Bisulfat abgelassen und zur neuen Beschickung geschritten. Eine Batterie von 10 Retorten wird von sechs Mann in zwei Schichten (also drei Mann pro Schicht) bedient, die auch den Salpeter aus dem Magazin anfahren und die Kondensation besorgen.

S. 110. Kondensation der Salpetersäure. Die Guttmannsche „Wasserbatterie" hat sich sehr gut bewährt, doch hat sie den Übelstand, daß die Holzkästen trotz guten Teerens nur etwa ein Jahr lang halten, und den, daß beim Springen eines Rohres der Einbau eines neuen Rohres sehr umständlich ist. Diese Batterie ist daher von Bate und Orme (Engl. Pat. Nr. 25 790, 1902) wie folgt verbessert worden, und steht nun zu Hayle in Cornwall in gutem Betriebe. Dort führt aus den S. 94 ff. und oben S. 1087 beschriebenen Retorten eine etwa 3 m lange, in der Mitte mit einer Glaskugel versehene, geneigte Tonrohrleitung zu einer Reihe von fünf vertikalen, abwechselnd oben und unten miteinander verbundenen Tonröhren von 1,5 m Länge und 10 cm Durchmesser, deren drei erste mit etwa 20 cm weiten Bleimänteln umgeben sind, während die beiden letzten Tonrohre nackt bleiben können. Die Bleimäntel dienen durch Eintritt von kaltem Wasser unten und Austritt des heißen Wassers oben als Liebigsche Kühler. Unten sind die fünf Rohre durch ein Guttmannsches Kammerrohr oder in sonst beliebiger Weise mit einem Ablauf verbunden, der die hier kondensierte starke Säure in eine außerhalb des Gebäudes stehende, oben dicht geschlossene Tonvorlage führt. Das Einlaufrohr mündet dicht in diese ein, besitzt aber einen Seitenhahn, bei dessen Öffnung das Kondensat in eine andere Vorlage laufen muß, was man mit der am Ende der Operation erfolgenden schwächeren Säure tut. Die Vorlage besitzt zwei Hahnstutzen, um sie beim etwaigen Abbrechen eines Hahnes nicht verlieren zu müssen. In den fünf senkrechten Röhren steigen die Dämpfe ab und auf und werden hier größtenteils verdichtet, und zwar fast ganz zu starker Säure (im Durchschnitt spez. Gewicht 1,505 = 92 Proz. HNO_3). Der Rest geht durch sechs Tonflaschen (Touries), auf deren Boden 15 bis 20 cm Wasser steht, das man darin läßt, bis das spez. Gewicht auf 1,420 bis 1,430 gekommen ist. Schließlich gehen die Gase von je vier Retorten zusammen durch einen Lungeschen Plattenturm (S. 106), der mit ganz wenig Wasser berieselt wird. Man kann dieses immer wieder aufpumpen, bis Säure von 1,40 spez. Gewicht entsteht. Alle schwache Säure aus den Touries, dem Turme und von dem letzten Stadium der Destillation (etwa 5 Proz. des Ganzen) wird bei der nächsten Destillation zugesetzt, so daß sämtliche Säure als starke Säure von durchschnittlich 1,507 spez. Gewicht, und zwar 97 Proz. der theoretischen Menge erhalten

wird. Die Säure enthält 92 Proz. Gesamtsäure (berechnet als HNO_3), wovon 1 bis 1,2 Proz. N_2O_4; sie ist völlig frei von Schwefelsäure, Chlor und Eisen. Um dieses Resultat zu erzielen, treibt man die Operation nicht so weit, daß das Bisulfat völlig salpeterfrei wird, und noch etwa 2 Proz. des Salpeters darin bleibt; dadurch hält es auch genügend Wasser zurück, um das Entstehen von schwacher Säure wie erwähnt zu verhindern oder vielmehr so weit zu beschränken, daß sie immer wieder bei der nächsten Operation mit aufgearbeitet werden kann. Man erhält also aus einer Beschickung von 600 kg Chilisalpeter (feucht berechnet) 437 bis 450 kg Salpetersäure von obiger Stärke, während bei dem Valentiner-Verfahren bei einmaliger Destillation nur 80 Proz. der Säure im starken Zustande erhalten wird.

Eine Abänderung in Einzelheiten der Kondensationsbatterie beschreibt Guttmann im D. R.-P. Nr. 136 679.

Darstellung von heller konzentrierter Salpetersäure. Nach Plath (Engl. Pat. Nr. 9133, 1901) kühlt man die aus den senkrechten Kühlrohren kommenden Säuren in einer zwischen diesen und den Sammelgefäßen eingeschalteten Schlange von 24 m Länge, wobei man der Säure Luft entgegenleitet und die Temperatur im Kühlbottich in passender Weise so reguliert, daß man direkt kalte, helle und konzentrierte Säure erzielt, während doch die anderen Oxyde aus der Säure noch im heißen Zustande abgeblasen werden (vergl. auch Chem.-Ztg. 1903, S. 249).

S. 115. Verwertung von Bisulfat. Nach Barbiers amerikanischem Patente Nr. 484 546, von 1892, soll man eine Lösung desselben von 35 bis 45° B. auf 10° abkühlen, wobei eine Trennung in auskristallisierend neutrales Sulfat und freie Schwefelsäure stattfinden soll [?].

Cheeseman (Amer. Pat. Nr. 714 145, 25. Nov. 1902) beschreibt ein Verfahren, das ich längst als selbstverständliches den Interessenten vorgeschlagen hatte, nämlich Behandlung der Bisulfatlösung mit Kalk (oder Calciumkarbonat) bis zur Neutralisation, Abfiltrieren der Glaubersalzlösung von Gips und beliebige Verwertung der Lösung, z. B. zur Darstellung von Blanc fixe durch Fällung mit Schwefelbaryum.

S. 116. Wiedergewinnung von Salpetersäure aus Nitrierabfallsäure. Folgende, aus der Praxis stammende Beobachtungen sind sehr wichtig. Die Abfallsäure geht in eine kleine Kolonne aus Volvicstein, die mit Tonscherben gefüllt ist und unten in einem starken Bleischuh steht, dessen Überlauf etwa 20 cm über dem Boden liegt. Das Dampfrohr darf nicht frei in der Kolonne münden, sondern muß etwa 15 cm unter der Oberfläche der Sperrflüssigkeit in diese einmünden, so daß diese selbst dadurch erhitzt wird und Dampf in die Kolonne abgibt. Man beginnt die Operation, indem man Wasser in den Schuh bringt, und leitet Dampf ein, bis die Kolonne heiß ist; erst dann beginnt man sie mit Abfallsäure zu berieseln und stellt nun den Dampf so ein, daß die Schwefelsäure mit 74 bis 75 Proz. H_2SO_4 und einer Temperatur von 160° herausläuft, wo sie dann vollkommen denitriert ist. Die in der Kolonne entstehenden salpetrigen Dämpfe gehen dann durch vier

leere Touries, um sich abzukühlen, sodann hintereinander durch fünf Plattentürme von 2 m Höhe und acht Touries, auf deren Boden etwa 15 cm Wasser steht. Die Berieselung der Türme mit Wasser erfolgt in der Art, daß die Löcher in der Decke mit Holzpflöcken fast ganz ausgefüllt sind, so daß das oben auffließende Wasser nur in einzelnen Tropfen eindringt. Eines der Löcher in der Decke des ersten Turmes ist offen, so daß hier immer Luft eingesogen wird. So bekommt man in den Türmen eine Salpetersäure durchschnittlich vom spez. Gew. 1,400; das Wasser in den acht Touries beläßt man darin, bis das spez. Gew. auf 1,370 kommt. Die Salpetersäure schwankt von 57 bis 64 Proz. HNO_3, einschließlich 1,5 Proz. N_2O_4. Die beschriebene Anlage denitriert täglich 10 Tons Abfallsäure von der Nitroglycerin- und Nitrocellulosefabrikation.

S. 118. Darstellung von Salpetersäure aus atmosphärischem Stickstoff. Bradley u. Lovejoy (Engl. Pat. Nr. 8230, 1901; U. S. P. No. 709 867 und 709 868) stellen Salpetersäure aus atmosphärischem Stickstoff mittels eines in sehr flache Strahlen zerteilten Lichtbogens her, der demnach eine sehr geringe Stromdichte und große Reaktionsoberfläche bietet. Die dafür von der Atmospheric Products Co. zu Niagara Falls errichtete Fabrik ist beschrieben in „Electrochemical Industry" (Philadelphia) **1**, 20 und Elektrotechn. Zeitschr. 1902, S. 596.

Die Bildung von Stickoxyd aus atmosphärischem Stickstoff in der elektrischen Flamme ist wissenschaftlich untersucht worden von Muthmann u. Hofer, Berl. Ber. 1903, S. 438; ferner von Lepel, ebend. 1897, S. 1027 und 1903, S. 1251.

Von vielen Seiten werden große Hoffnungen auf die Erzeugung von Salpetersäure mittels billigen elektrischen Stromes gesetzt, aber der ökonomische Erfolg dieses Verfahrens ist noch höchst unsicher, und zur Darstellung von konzentrierter Salpetersäure auf diesem Wege ist zur Zeit überhaupt noch kein Weg gefunden worden.

S. 119. Darstellung von Salpetersäure aus Ammoniak. Ein Zusatzpatent zu dem französischen Patente von W. Ostwald, Nr. 317 544 (vergl. auch Engl. Pat. Nr. 698, und Nr. 8300, 1902), führt folgendes an. Die Luft muß in erheblichem Überschuß vorhanden sein; die Reaktionstemperatur soll 300° überschreiten; der Durchgang der Gasmischung muß so schnell wie möglich geschehen, und die Gase müssen durch die aus der Kontaktmasse entweichenden Gase vorgewärmt werden. Der Apparat besteht aus einem offenen Rohre, das an einem Ende mit der Kontaktmasse (mit Platinschwamm überzogenem Platin) beschickt und luftdicht in einen äußeren Cylinder so eingesetzt ist, daß dieses Ende herausragt. Der äußere Cylinder hat nahe am Ausgang eine Öffnung zum Eintritt der Gase, die demnach an dem inneren Rohre vorbeistreichen, ehe sie in dieses, wo sich die Kontaktmasse befindet, eintreten. Die hier durch die Kontaktreaktion stark erhitzten Gase erwärmen das innere Rohr bei ihrem Vorwärtsstreichen, wobei ihre Wärme zum Teil durch die außen vorbeistreichenden Gase aufgenommen wird.

S. 121. Statistik für Salpetersäure. Nach dem United States Census Bulletin No. 210 wurden im Jahre 1902 in den Vereinigten Staaten 62473295 Pfund = 27890 Tons Salpetersäure aller Stärken fabriziert. In Deutschland wurden 1902 eingeführt 1374 Tons, ausgeführt 1650 Tons.

S. 123. Schwefelsesquioxyd, S_2O_3. Nach Witt (Chem. Ind. d. Deutsch. Reiches im Beg. d. 20. Jahrh., S. 118) soll dieser durch Auflösen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure entstehende Körper, das Anhydrid der Thioschwefelsäure, als ein sehr kräftiges Reduktionsmittel (in schwefelsaurer Lösung) erkannt worden sein, welches bei der Fabrikation des Naphtazarins und in anderen Fällen allen ähnlich wirkenden Mitteln vorzuziehen sei.

S. 127. Hüttenrauch. Ein zusammenfassendes Werk über diesen Gegenstand ist von Haselhoff u. Lindau unter dem Titel: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Leipzig 1903, erschienen.

S. 156. Spezifische Gewichte von Schwefelsäuren. A. Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 1509) gibt eine Tabelle für die spezifischen Gewichte von Schwefelsäuren, berechnet für $\frac{15^0}{15^0}$ und Wägung in der Luft. Sie basiert auf den Bestimmungen von Pickering von 1890, die einige Abweichungen von den meinigen (mit Naef u. Isler) zeigen; ich habe aber schon längst nachgewiesen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 569), daß die äußerst schmale Basis der Pickeringschen Zahlen eine viel zu unsichere ist, um seinen Zahlen eine größere Genauigkeit als den unserigen zusprechen zu können.

Auf diese Tabelle begründet nun Marshall (a. a. O. S. 1511) ein Verfahren zur Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure, das aber infolge der durch die Verunreinigung eingeführten Komplikationen weder an Genauigkeit noch an Schnelligkeit mit einer Titration wetteifern kann.

S. 157. Einfluß der Verunreinigungen auf das spezifische Gewicht von Schwefelsäuren. Marshall (a. a. O. S. 1508) zeigt, daß in Schwefelsäuren, welche aus Nitriersäuren wiedergewonnen werden, merkliche Mengen von Salpetersäure vorkommen, welche das spezifische Gewicht der konzentrierten Schwefelsäure höher als das normale machen. Bei absichtlich hergestellten Mischungen zeigte es sich, daß bei einem Gehalte von bis 7,5 Proz. HNO_3 das Volumgewicht des Säuregemisches anstieg (bis 1,862), darüber hinaus aber wieder zurückging. Weitere Versuche zeigten, daß der Zusatz von 0,1 Proz. verschiedener Sulfate das spezifische Gewicht von starker Schwefelsäure um etwa 0,001 erhöht, Bleisulfat um 0,0015, As_2O_3 um 0,0013, Nitrosylschwefelsäure um 0,00027. Bleisulfat ist viel löslicher, als Kolb angibt (vergl. S. 159); in Säure von 98 Proz. kann 0,09 Proz. $PbSO_4$ vorkommen, in solcher von 94 Proz. 0,06 Proz. $PbSO_4$.

S. 213. Nachweis und annähernde Bestimmung von Arsen. In den Jahren 1900 bis 1902 sind infolge der Vergiftungsfälle durch arsenhaltiges Bier in England eine Menge von Publikationen über diesen Gegen-

stand erschienen, sämtlich im Journ. Soc. Chem. Ind., die alle Vorsichtsmaßregeln zur Nachweisung und Bestimmung von Arsen für forensische Zwecke in minutiöser Weise beschreiben. Sie beziehen sich fast alle auf organische Substanzen, wie Bier, Malz, Glukose u. s. w., und können kaum direkte Anwendung auf Schwefelsäure finden, weil sie für diesen Zweck viel zu streng wären, und auch gut gereinigte, praktisch völlig unschädliche Säuren diesen Test nicht aushalten würden. Ich verweise deshalb für diese Beschreibung der Proben von Marsh-Berzelius, Reinsch und Gutzeit auf die später erscheinende zweite Auflage meiner „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ und gebe nur folgende Notiz über die sehr einfache und für Schwefelsäure genügende Bettendorfsche Probe. Man löst 1 g Zinnchlorür in 1 ccm starker Salzsäure und setzt dies zu 1 ccm der zu prüfenden Substanz. In Gegenwart von Arsen entsteht eine braune Färbung, später ein schwarzer Niederschlag, viel schneller beim Erhitzen. So kann man 0,01 mg As_4O_6 in 1 ccm Schwefelsäure nachweisen.

Bertrand (Bull. soc. chim. [3] 27, No. 16) weist $^1/_{1000}$ mg oder noch weniger Arsen wie folgt nach. Die Flüssigkeit wird auf 30 bis höchstens 60 ccm gebracht. Das Zink wird in den Apparat gebracht, durch einen Strom reines Kohlendioxyd aus einer Kohlensäurebombe alle Luft verdrängt, was nur wenige Minuten erfordert, ein oder zwei Tropfen verdünnte Platinchloridlösung in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) eingegossen und nach 10 Minuten die auf Arsen zu prüfende Lösung eingeführt. Das entstehende Gas wird durch vorher auf etwa 120° erwärmte Watte getrocknet. Man führt es dann durch ein sorgfältig gereinigtes Glasrohr, das um so enger sein muß, je weniger Arsen vermutet wird, z. B. nur 1 mm weit für weniger als $^1/_{300}$ mg As. Dieses Rohr ist 10 bis 15 cm von der Stelle, wo sich der Ring bilden soll, fein ausgezogen. Man erhitzt dann eine Länge von etwa 20 cm auf beginnende Rotglut. Bei dünnwandigen Röhren genügt dies; bei dickwandigen Röhren wird besser ein Raum von obiger Länge durch naß gehaltene Streifen von Filtrierpapier abgegrenzt. Schließlich schmilzt man das Röhrchen an beiden Enden im Wasserstrome zu. Selbstverständlich muß bei diesen genauen Arbeiten um so mehr auf die absolute Reinheit der Reagentien geachtet werden.

Parsons und Stewart (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 24, 1005) zeigen, daß in Gegenwart von Eisen stets etwas Arsen im Marshschen Entwickelungskolben zurückgehalten wird, was demnach für quantitative Bestimmungen zu vermeiden ist.

Nach Dawdow (Chem. Zentralbl. 1895, 1, 811), Rosenheim (ebend. 1901, 2, 234), Berry (ebend. 1901, 1, 1343) und Schindelmeiser (ebend. 1902, 2, 960) wirkt Selen störend auf die Bildung des Arsenspiegels im Marshschen Apparate. Nach dem letzteren tritt kein Selenspiegel auf, sondern das Selen scheidet sich auf dem Zink oder Aluminium ab; erst wenn alles Selen ausgefällt ist, findet Entwickelung von AsH_3 statt.

Bei Gegenwart von Selen wird der Nachweis des Arsens als Trijodid nach Seybel und Wikander dadurch gestört, daß sowohl selenige wie Selensäure dem AsJ_3 ganz ähnliche Niederschläge geben.

S. 208. Analyse von rauchender Schwefelsäure. Grünhut (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, 38, 167) hat eine Tabelle aufgestellt, aus der man durch Addition zweier Zahlen die gefundenen Gehalte an H_2SO_4 sofort bis auf 0,01 Proz. auf SO_3 umrechnen kann.

S. 303. Herreshoff-Ofen. Es ist im Text (Z. 10) das Durchsatzquantum durch einen Schreibfehler = 5½ Tons Pyrit in 24 Stunden angegeben. In Wirklichkeit ist es nur halb so viel. Man rechnet heute auf 2800 bis 3000 kg; die kleinere Menge bei wasserhaltigen, gewaschenen Erzen.

Ende 1902 arbeiteten in Amerika über 300 solcher Öfen; gebaut in Europa waren 103, nämlich 44 im Betrieb, 59 im Bau, davon (beides zusammen) 25 in Deutschland, 26 in Frankreich, 16 in Skandinavien, 6 in Großbritannien, 4 in Rußland, 3 in Österreich, 2 in Rumänien, 3 in Holland, 3 in Spanien, 14 in Italien, 1 in Belgien. Von diesen dienen 43 für das Kontaktverfahren, 38 für das Bleikammerverfahren, 19 für Sulfitcellulose, 3 für flüssiges Schwefeldioxyd. Besonders gut eignet sich der Ofen für körnig-kristallinisches Erz. Flugstaubschwierigkeiten treten nur bei feinstaubigem Erze auf, besonders bei gewaschenen Erzen (S. 1086), aber auch hier nur beim Bleikammerbetrieb, während für Kontaktbetrieb und Cellulose, wo doch gründlich gewaschen werden muß und wo man ohnehin mit mechanischer Zugbeförderung arbeitet, keine Schwierigkeit auftritt. Man rechnet 1½ mal so viel Staubkammern wie bei Handöfen für Pyritklein.

S. 314. Mechanische Blendeöfen. In Engin. Min. Journ. 1900, p. 261 findet sich eine Beschreibung von Zellwegers Ofen, dessen Haupteigentümlichkeit eine walzenförmige Vorrichtung zum Umwenden der Blende ist; man kann damit in 24 Stunden 30 Tons durchsetzen.

S. 397. Kühlung der Kammergase. Pratt (U. S. P. No. 715 142, vom 2. Dez. 1902) kühlt die Kammern, Türme, Verbindungsröhren u. s. w. ohne direkte Berührung der Gase mit dem kühlenden Medium; ebenso die warmen, unverbundenen Gase, die er dann wieder in die Kammer einführt.

S. 427. Verbreitung der Plattentürme. Nach Mitteilungen der Vereinigten Tonwarenwerke waren bis Ende März 142 Plattentürme mit 23 138 Platten für Schwefelsäurefabriken geliefert worden, davon 60 nach Deutschland und Österreich, 18 nach England, 11 nach Frankreich, 13 nach Spanien, 12 nach Rußland, 17 nach Amerika, 11 nach Belgien, Holland, Schweden, Japan u. s. w.

S. 475. Über die Vorzüge der Verwendung von Wasserstaub statt Dampf, insbesondere nach der von Benker getroffenen Einrichtung, spricht Kestner (Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, p. 334).

S. 490. Ventilatoren aus Steinzeug für Schwefelsäurekammern. In Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 12 teilt Petschow einige üble Erfahrungen mit solchen Ventilatoren, namentlich in Bezug auf deren Haltbarkeit, mit. Plath (a. a. O. S. 159) und Niedenführ (ebend. S. 161) widerlegen diese Einwände sehr bündig und weisen auf die stets

wachsende Bedeutung einer mechanischen Luftzuführung hin. Die von den Vereinigten Tonwarenwerken in Charlottenburg gelieferten Tonexhaustoren haben eine Leistungsfähigkeit von 120 cbm pro Minute. Petschow (ebend. S. 304) gibt die Giltigkeit der Beweisführung von Plath praktisch zu.

Über die Vorzüge der Zugbeförderung in den Bleikammern durch Ventilatoren spricht auch Kestner (Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, p. 333). Er wendet Hartbleiventilatoren an, die er am Ende des Kammersystems, am liebsten zwischen zwei Gay-Lussactürmen aufstellt.

Niedenführ (D. R.-P. Nr. 140825) verwendet einen Ventilator zwischen zwei Glovertürmen, um die Wirkung von Stickstoffoxyden auf SO_2 unter erhöhtem Drucke hervorzubringen.

S. 504. Druckmesser zur Ermittelung der Gasgeschwindigkeit lassen sich durch Messung des Druckes vor und hinter einer Drosselung in einer Leitung ausführen. Darauf beruht u. a. auch der Druckmesser von H. Rabe, D. R.-P. Nr. 111019, beschrieben in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 236; 1901, S. 950; 1903, S. 136.

S. 545. Über Säurehebung spricht Kestner im Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, p. 337.

S. 782. Angriff der Schwefelsäure auf Platin. Nach Conroy (J. Soc. Chem. Ind. 1903, p. 465) greift ganz reine Schwefelsäure das Platin gerade am meisten an. Reduzierende Substanzen, selbst salpetrige Säure, natürlich auch SO_2, verringern den Angriff bedeutend. Salpetersäure schadet nicht direkt, sondern durch Oxydation der reduzierenden Substanzen.

S. 804. Wiederbelebung von teerigen Abfallsäuren. Friedland und Ljubobarski (Russ. Pat. Nr. 6631, aus Chem. Zeitschr. 2, 342) vermischen die Abfallsäure mit Wasser, nehmen den oben ausgeschiedenen Teer ab, lassen weiter abklären und elektrolysieren die auf 50° B. gebrachte Säure mit Bleielektroden. Hierbei sollen die verunreinigenden kohligen Teilchen zu Kohlensäure oxydiert werden.

S. 994. Kontaktapparate. Ferguson (Amer. Pat. Nr. 723595 und 723596, vom 24. März 1903) führt nach einer ersten Kontaktkammer frische Luft ein und vollendet die Umsetzung in einer zweiten Kammer.

S. 995. Absorption von SO_3. Herreshoff (Amer. Pat. Nr. 722981, vom 17. März 1903) führt in ein mit Kühlmantel versehenes Gefäß am Boden gleichzeitig SO_3 und so viel Verdünnungsmittel ein, daß eine Säure von gewünschter Stärke entsteht.

S. 999. Kontaktsubstanzen. Carey, Heslop und United Alkali Co. (Engl. Pat. Nr. 10351, 1902) verwenden Platin, das auf anorganischen Salzen, insbesondere Natriumsulfat, niedergeschlagen ist und angeblich durch die in den Gasen enthaltenen Säuren oder durch Wasser nicht schädlich beeinflußt wird.

Alphabetisches Sachregister.

Eigennamen sind nur für die wichtigeren Fälle angeführt.
Die Rechtschreibung ist die neuere; man wird deshalb z. B. viele Worte nicht wie früher unter C, sondern unter K finden.

A.

B.

E.

F.

G.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

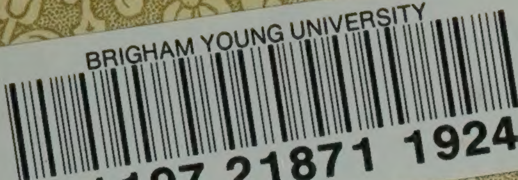
W.

Z.

Druckfehler.

S. 26:	Zeile 6	v. u.	lies	Qualitäten	(statt Quantitäten)
„ 121:	„ 24	v. o.	„	Fig. 38	(statt 37)
„ 121:	„ 31	„ „	„	„ 39	(„ 38)




BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 21871 1924